Chemie

Über Pyrylocyanine

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn

von

Oskar Riester

aus Ulm an der Donau

1937

Druckerei u. Verlag wissenschaftlicher Werke Konrad Triltsch, Würzburg

Referent: Professor Dr. Robert Wizinger.
Correferent: Professor Dr. Dr. h. c. Paul Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Wizinger, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, danke ich herzlich für die vielen Anregungen, die er mir gegeben hat, und für seine allzeit tatkräftige Unterstützung.

Ebenso danke ich der I. G. Farbenindustrie, Werk Uerdingen und Wolfen, für die freundliche Ueberlassung von Ausgangsmaterial.

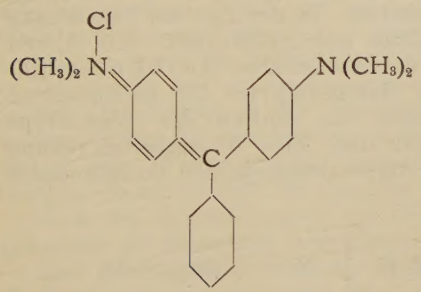
Theoretischer Teil.

Nach der Chinontheorie Niezkis werden zwar alle auxochromhaltigen Farbstoffe als chinoide Ammonium-, bzw. Oxonium-Salze aufgefaßt, trotzdem ist auf Grund dieser Theorie eine wirklich umfassende, klare und eindeutige Systematik der Farbsalze nicht möglich.

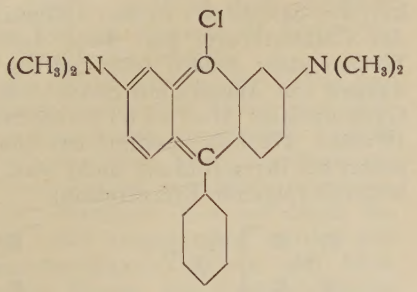
Die auxochromfreien Farbstoffe werden von der Chinontheorie überhaupt nicht erfaßt, da es unmöglich ist, beim Fehlen von Aminogruppen oder Hydroxylgruppen, bezw. deren Substitutionsprodukte, eine chinoide Ammonium- oder Oxonium-Salzformel zu entwerfen. Die Frage nach der Konstitution der auxochromfreien Farbsalze war der Gegenstand zahlreicher interessanter Untersuchungen und Auseinandersetzungen. Durch Annahme einer chinoliden Konstitution gelang es jedoch Formelbilder für diese Farbsalze zu schaffen, welche den chinoiden Formeln sehr ähnlich sind. Sowohl deshalb, als auch vor allem aus dem Grund, daß die auxochromfreien Farbsalze technisch keine Bedeutung haben, wurde das Versagen der Chinontheorie in diesem für den Praktiker fernerliegenden Bezirk als nicht allzu grundlegend wichtig empfunden.

Bei Farbsalzen mit Ringschluß durch —NR—, (—NH—), —O—, —S— ist außer der parachinoiden auch noch eine orthochinoide Schreibweise möglich. Bei auxochromhaltigen Farbstoffen gelang es nie eine wirklich klare Entscheidung zugunsten der para- oder der ortho-chinoiden Konstitution zu fällen. Bei den auxochromfreien Grundkörpern, also einfachen Xanthylium- oder Akridiniumsalzen, ist nur die o r t h o chinoide Schreibweise möglich. Bei allgemeiner Anwendung der letzteren gehören die Farbstoffe mit Ringschluß aber wesentlich anderen Körperklassen an als die Farbstoffe ohne Ringschluß. Zwischen den Farbstoffen mit Ringschluß scheinen so nur verhältnismäßig schwache Beziehungen zu den Farbstoffen ohne Ringschluß zu bestehen.

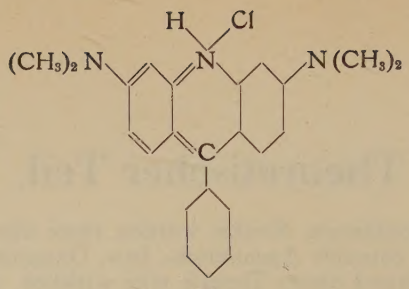
So wird z. B. das Malachitgrün (I) als parachinoides Ammoniumsalz der Triphenylmethanreihe aufgefaßt. Das vom Malachitgrün durch —O— Ringschluß sich ableitende Rosamin (II) wäre ein orthochinoides Oxoniumsalz der Phenylxanthenreihe. Das vom Malachitgrün durch —N— Ringschluß sich ableitende Akridinorange R III wäre ein orthochinoides Ammoniumsalz der Akridinreihe:



I

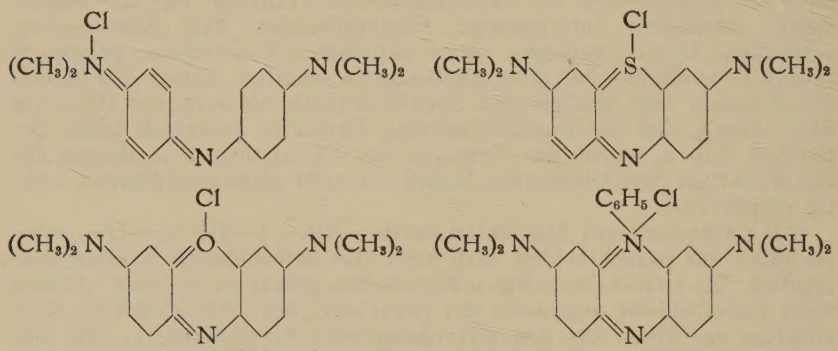


II



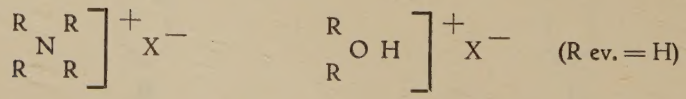
III

In genau der gleichen Lage befindet man sich bei der Betrachtung der Indamine, Thiazine, Oxazine und Diazine, wie aus folgenden Formelbildern ohne weiteres hervorgeht:

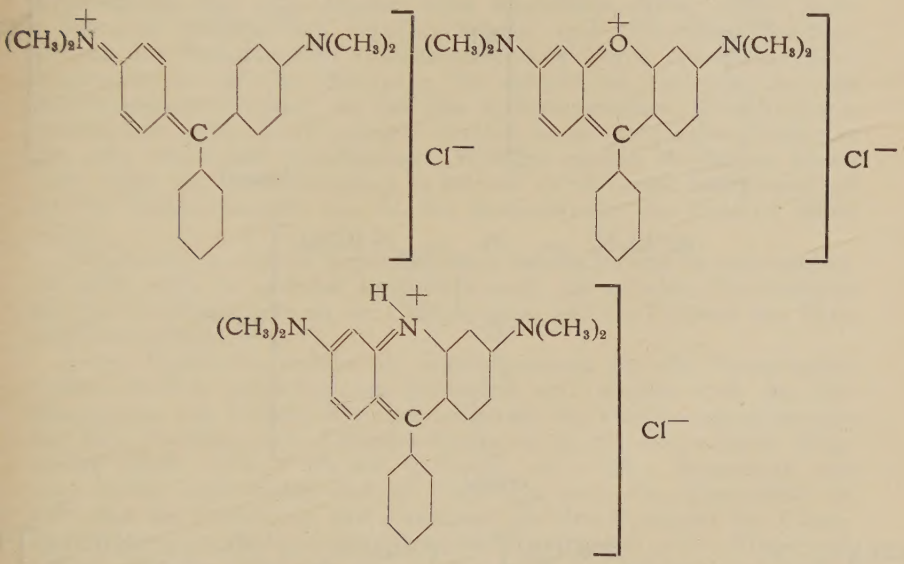


So hat die Chinontheorie nicht zu einer Systematik führen können, die aufbauend auf einem Grundgedanken nach einigen festgelegten Leitsätzen das ganze Farbstoffgebiet einheitlich zu ordnen und klar zu überblicken gestattet. Daher kommt es, daß auch heute noch die bedeutenderen für den Gebrauch des Praktikers bestimmten Werke die Farbstoffe recht willkürlich in 15 bis 25 ziemlich beziehungslose Klassen einteilen.

Eine eingehende Auseinandersetzung mit der Chinontheorie soll an dieser Stelle nicht stattfinden, es sei nur auf einen äußerst wichtigen Punkt hingewiesen: Die Chinontheorie fußt auf der Annahme der Fünfwertigkeit des Stickstoffs in den Ammoniumsalzen und der Vierwertigkeit des Sauerstoffs in den Oxoniumsalzen. In der Zeit der Entstehung der Chinontheorie galt diese Annahme uneingeschränkt. Seit Alfred Werner steht jedoch fest, daß die Ammoniumsalze M o l e k ü l verbindungen von Aminen mit Säuren oder Halogenalkylen und entsprechend Oxoniumsalze M o l e k ü l verbindungen von Stoffen des Wassertyps (Wasser, Alkohole, Aether) mit Säuren sind. Eine Wertigkeitserhöhung findet bei ihrer Bildung nicht statt. Ammoniumsalze und Oxoniumsalze besitzen folgende Konstitution:



Der Stickstoff trägt v i e r Liganden, der Sauerstoff d r e i Liganden in direkter Bindung. Der Säurerest befindet sich also nicht in der Bindungssphäre des N-, bzw. O-Atoms, sondern ist der Salznatur dieser Stoffe entsprechend abionisiert. Es ist also nicht mehr zulässig in den Farbstofformeln das Cl unmittelbar an den Stickstoff oder Sauerstoff zu schreiben. Unzulässig sind aber auch Formeln folgender Art:



Hier wäre nur die Salznatur berücksichtigt und Stickstoff und Sauerstoff trügen statt des Säurerestes eine positive Ladung. Der Stickstoff wäre nach wie vor fünfwertig, der Sauerstoff nach wie vor vierwertig. In einem Ammoniumsalz ist aber der Stickstoff dreiwertig und Träger der positiven Ladung ist n i c h t d a s S t i c k s t o f f a t o m, sondern einer der Reste R (ev. R = H), denn das Ammoniumsalz entsteht doch so, daß sich Proton (bzw. ein positiv geladener Alkylrest) an das Amin addiert:

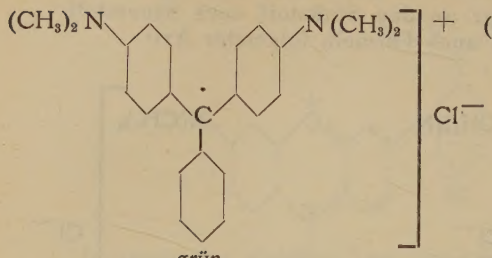
$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$

Im fertigen Ammoniumion darf man allerdings die positive Ladung nicht einem bestimmten Rest allein zuschreiben. Es ist vielmehr so, daß um das dreifach negativ geladene Stickstoffatom (mit ausgefüllter Elektronenachterschale) vier einfach positiv geladene Reste gelagert sind, mithin nach außen e i n e postive Ladung wirksam ist. Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse bei den Oxoniumsalzen.

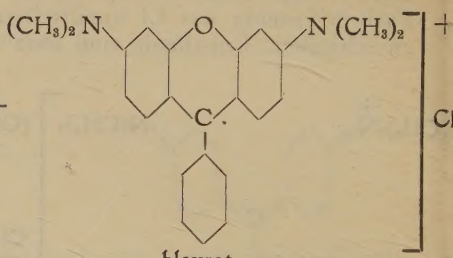
Da also in den Ammoniumsalzen das Stickstoffatom dreiwertig und in den Oxoniumsalzen das Sauerstoffatom zweiwertig bleibt, darf man in den Farbstoff-Formeln unter keinen Umständen die positive Ladung am N oder O lokalisieren, noch darf man eine Doppelbindung anbringen. Damit ist aber die chinoide Formulierung unmöglich geworden.

Nach den Anschauungen von Dilthey-Wizinger (1)— auf deren Begründung im Einzelnen hier ebenfalls nicht eingegangen werden soll — sind die Triphenylmethan-, Diphenylmethan-, Xanthen- und Akridin-Farbstoffe Untergruppen der großen Klasse der Carbeniumsalze.

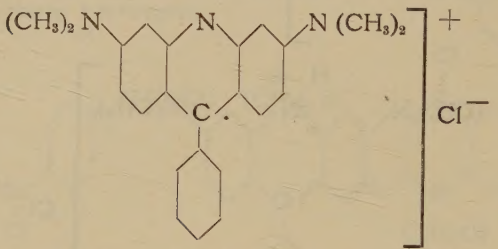
Die Indamine, Thiazin-, Oxazin-, und Diazin-Farbstoffe sind Untergruppen der großen Klasse der Azeniumsalze. Ihre Konstitutionsformeln sind z. B.:



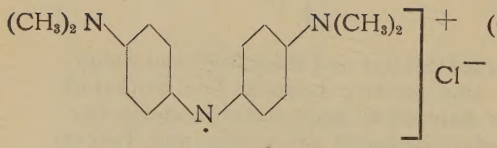
grün



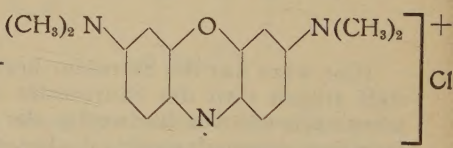
blaurot



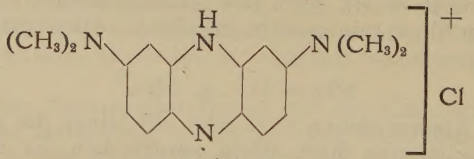
orange



grün



blau



rotviolett

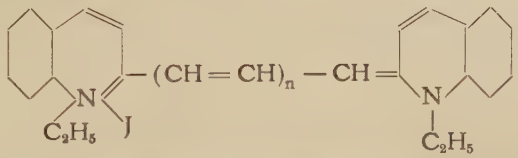
Aus diesen Konstitutionsformeln geht die nahe Verwandtschaft der Diazine, Oxazine, Thiazine mit den Indaminen klar hervor, desgleichen die nahe Verwandtschaft der Phenylakridinfarbstoffe, Phenylxanthenfarbstoffe mit den Triphenylmethanfarbstoffen. Die gleichen Beziehungen bestehen zwischen den Akridinfarbstoffen, Xanthenfarbstoffen und Diphenylmethanderivaten. Der konstitutionelle Unterschied besteht lediglich in der Einführung der —NH—, (bzw. —NR—), —S— oder —O— Brücke zwischen zwei Benzolringen in o-Stellung zum Zentralatom. Die große Analogie im Formelbild regt dazu an, die verschiedenen Arten von Carbenium, bzw. Azeniumsalzen miteinander zu vergleichen.

Chemisch bewirkt der Ringschluß eine große Steigerung der Basizität. Die vollständig alkylierten Farbstoffe, z. B. Methylenblau und Rhodamin 3B, geben sogar ionisierte tieffarbige Hydroxyde (aus den Chloriden mit AgOH (2). Diese reagieren alkalisch und fällen aus Lösungen von Ferrisalzen oder Magnesiumsalzen die entsprechenden Hydroxyde aus. Wie die Gegenüberstellung der oben angeführten Verbindungen zeigt, ist die optische Wirkung des Ringschlusses eine hypsochrome und zwar stärker beim Ringschluß durch —NH—, bzw. —NR—, als durch —O—. Daneben scheint auch eine erhebliche Steigerung der Farbintensität stattzufinden, doch liegen brauchbare Messungen kaum vor. Der Rückgang der subjektiven Farbe ist bei den Azeniumsalzen geringer als bei den Carbeniumsalzen (grün-blau-rot-violett, bzw. grün-blaurot-orange). Freilich ist die subjektive Farbe nur ein sehr ungenauer Anhaltspunkt. Wirklich exakte Messungen liegen noch nicht vor, doch unterliegt es keinem Zweifel, daß der Ringschluß in der Carbeniumreihe wie in der Azeniumreihe im gleichen Sinne wirkt.

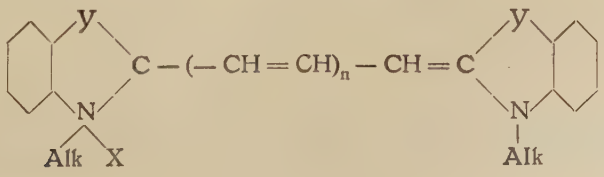
Die Erkenntnis dieser Regelmäßigkeit veranlaßte uns zu untersuchen, ob nicht auch in anderen Farbstoffklassen die gleichen Beziehungen gelten. Zunächst wurde an die Chinocyanine und die Cyanine der Pyridinreihe gedacht.

Diese Farbstoffe, welche als Sensibilisatoren für die Photographie außerordentlich bedeutungsvoll geworden sind, werden nach den Anschauungen von Dilthey-Wizinger aufgefaßt als Vinylencarbeniumsalze mit zwei Pyridin-, bzw. Chinolin-Ringen, d. h. mit zweimaligem Ringschluß durch —NR—. Da die Farbsalze mit —NR— Ringschluß, wie oben betont, hellerfarbig sind, als diejenigen mit —O— Ringschluß, erhebt sich die Forderung, daß umgekehrt die den Cyaninen der Chinolin- und Pyridin-Reihe entsprechenden Farbsalze mit —O— Ringschluß tieferfarbig sein müssen als diese. Diese Stoffe aufzubauen war das Ziel meiner Untersuchung.

Die Chinocyanine sind Farbstoffe mit einwertigem Kation. Das Kation ist aufgebaut aus zwei N-Alkyl-dihydrochinolin-ringen, welche in α- oder γ-Stellung durch eine ungeradzahlige Kette von Methingruppen miteinanderverbunden sind. Ihre Konstitution wird meist folgendermaßen wiedergegeben:



Hierbei ist n o bis 3 (neuerdings wurden auch besonders gebaute Vertreter mit längerer Kette synthetisiert). Die Chinocyanine sind eine Untergruppe der Cyaninfarbstoffe, deren Konstitution in der bisher üblichen Schreibweise durch folgende allgemeine Formel wiedergegeben wird.



Y kann sein —O—, —S—, —C $(CH_3)_2$— oder auch wie im Fall der Chinocyanine —CH = CH—. Alk bedeutet ein Alkyl, X einen Säurerest.

Diesen Sonstitutionsformeln liegt wie den chinoiden Farbstofformeln die Auffassung von der Fünfwertigkeit des Stickstoffs in den Ammoniumsalzen zugrunde. Die Aufmerksamkeit wird besonders auf die zyklische Ammoniumgruppe gelenkt. Damit liegt es aber nahe, diese Gruppe für unumgänglich nötig zu halten. Tatsächlich ist die Entwicklung auch diesen Weg gegangen, und zum Aufbau von Cyaninfarbstoffen wurden fast ausschließlich zyklische Ammoniumsalze, bzw. zyklische Amine benutzt.

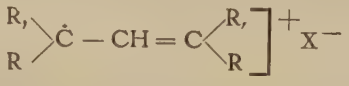
Die Formulierung der Cyaninfarbstoffe als kompliziert gebaute Ammoniumsalze ist heute schon allein auf Grund der Koordinationslehre abzulehnen. Nach den Anschauungen von Dilthey-Wizinger bilden die Cyanine eine Untergruppe der Vinylencarbeniumsalze.

Die Vinylencarbeniumsalze tragen am Carbeniumchromophor eine oder mehrere Vinylengruppen. Die Unterteilung der großen Klasse erfolgt nach Zahl und Anordnung der Vinylengruppen, sowie der an diesen befindlichen Auxochromen und Substituenten. Wie bei den Diaryl- und Triaryl-Carbeniumsalzen und den Azeniumsalzen gibt es hier auch Vinylencarbeniumsalze ohne Ringschluß und solche mit Ringschluß. Nach dieser Art der Systematik ergeben sich zahlreiche Typen von Vinylencarbeniumsalzen. Sogar von den einfacheren voraussehbaren Vertretern ist ein beträchtlicher Teil heute noch nicht dargestellt. Es dürfte dies wohl auf die Blickverengerung zurückzuführen sein, welche die bisher übliche Ammoniumsalzformel allzuleicht mit sich brachte.

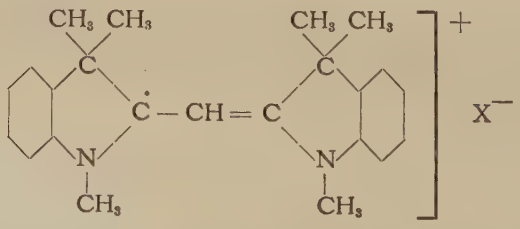
Rein formal wäre das einfachste Monovinylencarbeniumsalz $\dot{C}H_2—CH=CH_2]^+X^-$ Da in einer solchen Verbindung der Kohlenstoff aber zu schwach positiviert ist, kann man ionoide Körper dieser Konstitution nicht fassen. Wohl aber kennt man entsprechende nichtionisierte Stoffe; es sind die Alkylhalogenide z. B. $JCH_2—CH=CH_2$. Führt man zwei Auxochrome ein, so gelangt man zu Verbindungen des Typs: $R—\dot{C}H—CH=CH—R]^+X^-$. Ein Vertreter dieser Gruppe ist z. B. salzsaure Salz des Phenylimids des Malondialdehyds:

$$C_6H_5—NH—\dot{C}H—CH=CH—NH—C_6H_5]^+X^- \quad (R= —NH—C_6H_5)$$

Die Verbindung ist bereits ziemlich intensiv gelb. Ein Monovinylencarbeniumsalz mit vier Auxochromen — allgemeiner Typ:



ist das Indoleningelb:



Auxochrome sind hier Aryl—NCH_3— und Aryl—$C(CH_3)_2$— (Alkylgruppen sind gleichfalls positivierende Gruppen (3)). Die Benzolringe sind

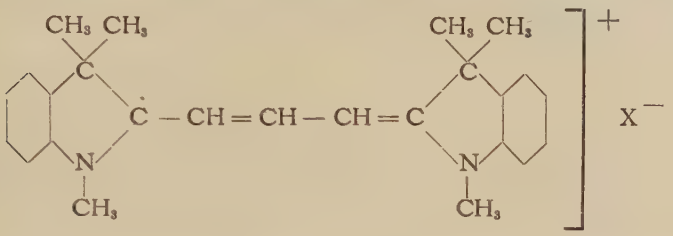
Teile der Auxochrome; dieser Farbstoff und die andern Cyanine der Indolenin-, Thiazol-, und Oxazol-Reihe gehören nicht zu den Farbstoffen mit Ringschluß im Sinne des Ringschlusses bei Xanthon-, Acridin- und Thiazin-Farbstoffen.

Ein Vinylencarbeniumfarbstoff mit zwei Auxochromen ist der seit längerer Zeit bekannte Rosolscharlach:

Allgemeine Formel: $R—\dot{C}H—CH=CH—CH=CH—R\,]^{+}\,X^{-}$

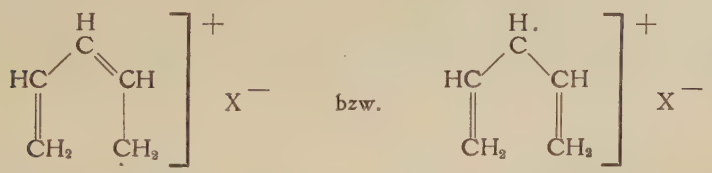
Rosolscharlach: $C_6H_5—NCH_3—\dot{C}H—CH=CH—CH=CH—NCH_3C_6H_5\,]^{+}X^{-}$

Ein Divinylencarbeniumsalz mit vier Auxochromen ist das wegen seiner hervorragenden Schönheit färberisch wichtige Astraphloxin:

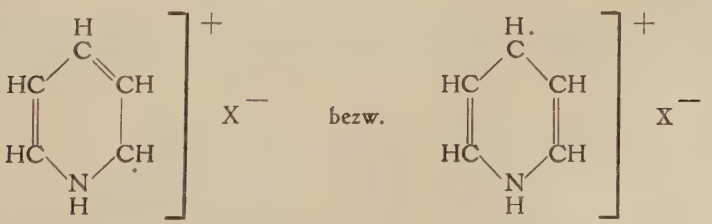


Zu der gleichen Gruppe gehören das Astraviolett, der Sensibilisator Thiazolpurpur, das Oxazolgelb u. a. m.

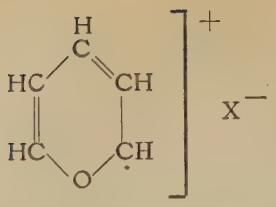
Auf weitere Gruppen einzugehen würde hier zu weit führen. Genau wie bei den Diphenyl- und Triphenyl-Methanfarbstoffen lassen sich bei den Divinylencarbeniumsalzen durch Einfügen einer —O—, —S—, oder —NR— Brücke ringgeschlossene Vinylencarbeniumsalze ableiten, bei denen wie bei den Xanthen- und Akridin-Farbstoffen der Carbeniumchromophor einem heterozyklischen Sechserring angehört. So leitet sich von dem hypothetischen Divinylencarbeniumsalz:

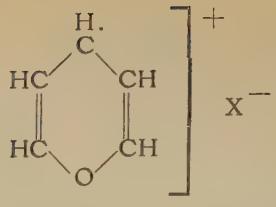


durch Einführung der —NH—, bzw. —NR—Brücke die Pyridin-, bzw. die Pyridinium-Salze ab:

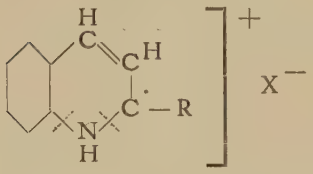


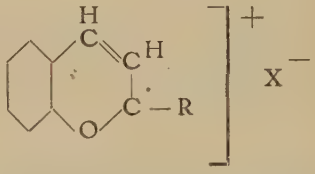
Analog erhält man durch Anbringung der —O—Brücke die Pyryliumsalze:





Eine beträchtliche Anzahl interessanter Vinylencarbeniumsalze läßt sich voraussehen, wenn man in den allgemeinen Formeln als Reste R einmal oder mehrmals Arylreste einsetzt, die ev. auch noch Auxochrome tragen können. Schließt man nun den Ring zwischen einem Arylrest und einer Vinylengruppe, so kommt man zu Salzen der Chinolinreihe und Benzopyryliumreihe z. B.:



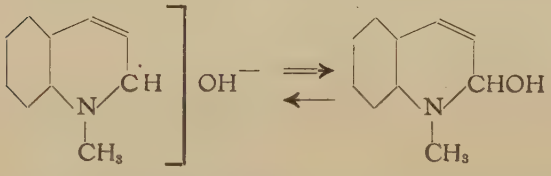


Grundkörper des Flavanilins. Grundkörper der Anthocyanidine.

Es sei hier nochmals nachdrücklich betont, daß auch Pyridin-, Chinolin-, Indolenin-Salze keine Ammoniumsalze und Pyryliumsalze keine Oxoniumsalze sind, sondern sämtlich Carbeniumsalze.

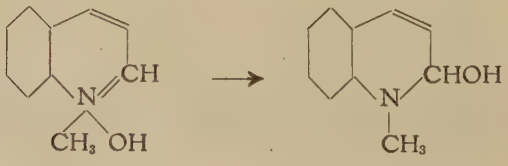
Daß tatsächlich das Anion auf ein Kohlenstoffatom zu beziehen ist, geht eindeutig aus der Tatsache hervor, daß bei Umsetzungen, welche zu nichtionoiden Produkten führen, stets die Anlagerung am Kohlenstoff stattfindet:

Setzt man zur Lösung eines Chinoliniumsalzes Alkali oder AgOH, so liegt zunächst das ionisierte Hydroxyd vor. Da Hydroxyde aber allgemein schwächer ionisiert sind als Halogenide, so geht die Ionisation bald zurück, wobei die OH-Gruppe an das α-ständige C-Atom wandert:

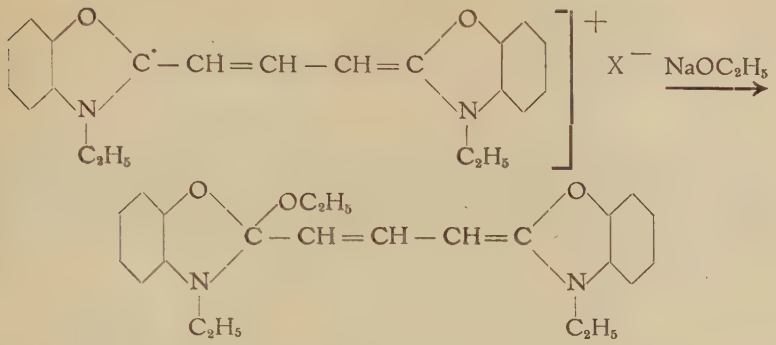


(wird leicht weiter verändert).

Bisher war man gezwungen, eine „Umlagerung" einer Ammoniumbase in ein Carbinol anzunehmen:

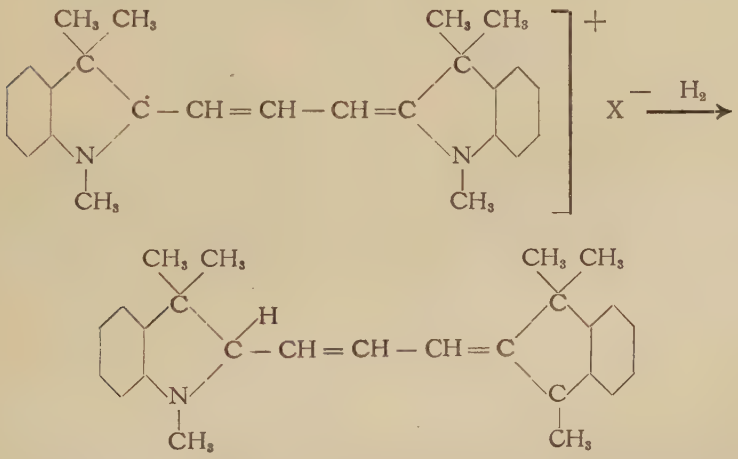


W. König (4) hat festgestellt, daß sich Natriumalkoholat mit dem Oxazolgelb zum farblosen Aethyläther eines Carbinols umsetzt:



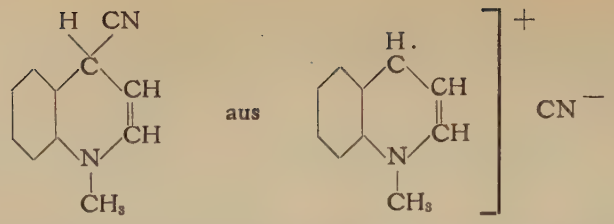
Auch hier tritt also das Ion $C_2H_5O^-$ an ein Kohlenstoffatom (genau wie bei den Triphenylmethanfarbstoffen).

Die Reduktion von Astraphloxin mit Zink in Pyridin-Eisessig verläuft nach Kuhn und Winterstein (5) so, daß der Wasserstoff an das dem Stickstoff benachbarte C-Atom tritt:

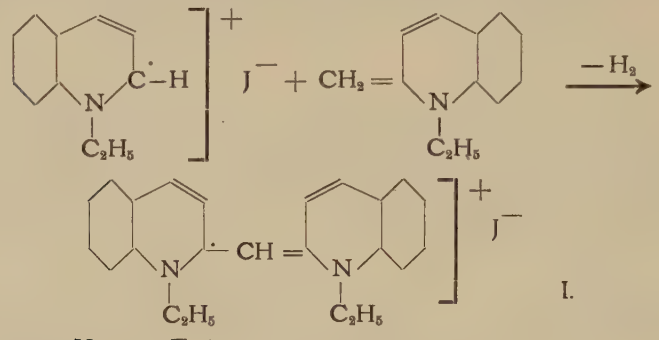


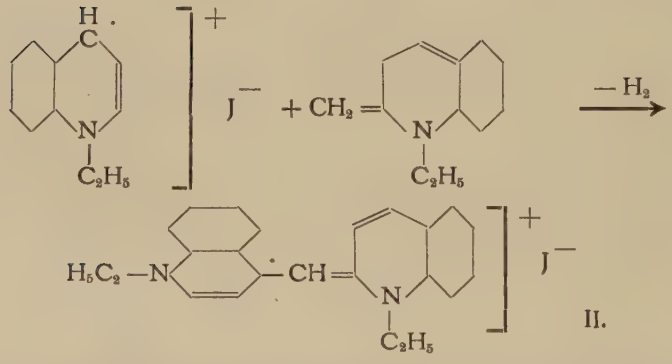
Die Frage, auf welches C-Atom das Anion zu beziehen ist, muß dahingehend beantwortet werden, daß eine unbedingte Festlegung der positiven Ladung auf ein bestimmtes C-Atom nicht zulässig ist. In einem Vinylencarbeniumsalz kann sich die Ladung am 1., 3., 5., usw. C-Atom befinden (vom Auxochrom ab gerechnet). Dies geht aus folgenden experimentellen Tatsachen hervor:

Während beim Umsatz von Chinoliniumsalzen mit Alkali das Hydroxylion sich in α-Stellung anlagert, geht beim Umsatz mit Cyankalium das Cyanion hauptsächlich in die γ-Stellung, d. h. auch die γ-Stellung muß in der Lage sein, die positive Ladung zu tragen:

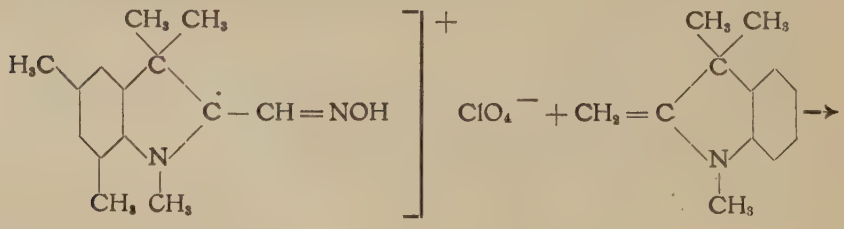


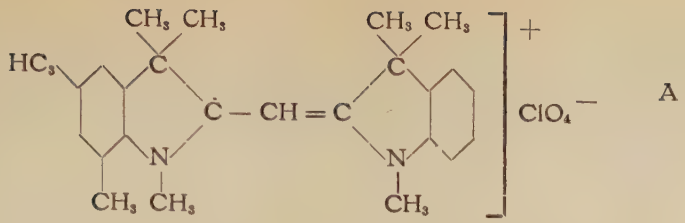
Läßt man Chinaldinjodäthylat und Chinolinjodäthylat in alkalischer Lösung aufeinander einwirken, so entstehen nebeneinander ein Pseudoisocyanin I. und ein Isocyanin II. Es kann also das Chinoliniumion sowohl in der α- wie in der γ-Stellung das Methylen anlagern:



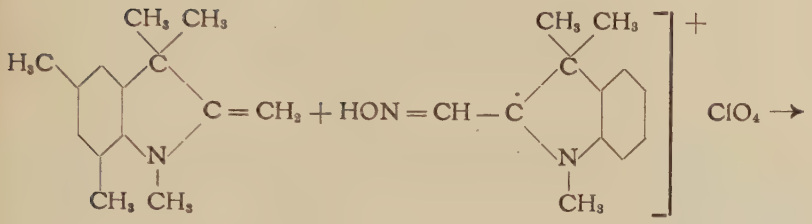


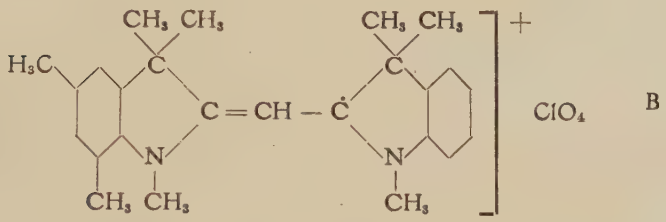
Bei der Kondensation des Isonitrosoperchlorats aus Pentamethyl-2-methylen-indolenin mit Trimethyl-2-methylen-indolenin wäre der Farbstoff A zu erwarten. Bei der Kondensation des Isonitrosoperchlorats aus Trimethyl-2-methylen-indolenin mit Pentamethyl-2-methylen-indolenin der Farbstoff B:





A

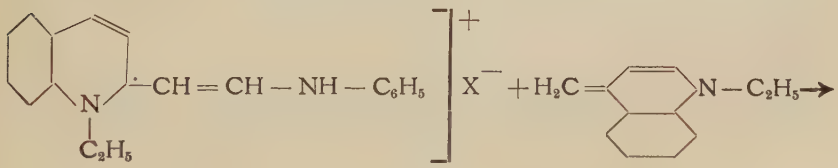


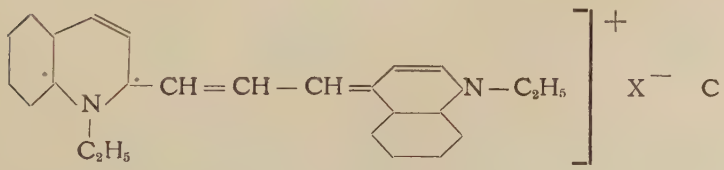


B

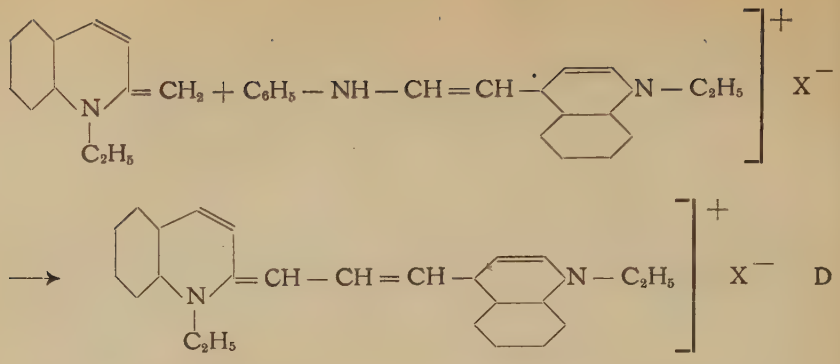
A. Kuhn und R. Winterstein führten beide Kondensationen durch und stellten fest, daß die Farbstoffe A und B identisch sind. (6)

Der japanische Forscher T. Ogata teilt ähnliche Beobachtungen mit: Ihrer eindeutigen Entstehungsweise nach war zu erwarten, daß die Farbstoffe C und D deutlich verschiedene Isomere sein müßten. Sie erwiesen sich aber als identisch (7):





C

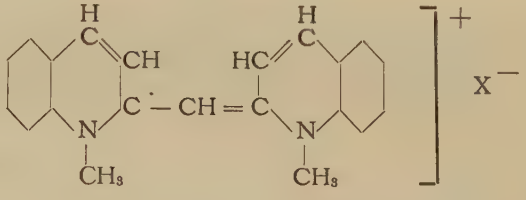


In seinen zahlreichen interessanten Arbeiten hat W. Dilthey öfters darauf hingewiesen, daß als Sitz der positiven Ladung bei Pyryliumsalzen drei Stellen in Frage kommen, nämlich beide α-Stellungen und die γ-Stellung.

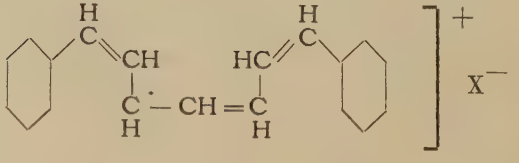
Dieser Befund kann so zu erklären sein, daß ein äußerst rasches Oszillieren der Doppelbindungen und der Ladung, d. h. äußerst rasche Elektronenbewegungen stattfinden. Die Diskussion über diesen Gegenstand ist noch nicht zum Abschluß gelangt. Bei dem jetzigen Stand der Elektronentheorie war eine klare Entscheidung noch nicht möglich. Es sei hier vor allem hingewiesen auf die sehr interessanten Darlegungen W. Königs (8), der eine abwechselnd positiv-negative Induktion in der Polymethinkette annimmt, so daß **n** positiven Ladungen **n-1** negative Ladungen gegenüberstehen; nach außen ist dann e i n e positive Ladung wirksam.

Unabhängig von den verschiedenen Hypothesen über die Elektronenverteilung bleibt auf jeden Fall die Tatsache bestehen, daß als Sitz der Ladung sowohl das 1., wie das 3., wie das 5. C-Atom in Frage kommen kann. Welches Atom man in der Formel hervorheben will, ist hauptsächlich eine Frage der Systematik. Im allgemeinen ist es zweckmäßig das C-Atom hervorzuheben, bei dem die stärkste positivierende Beeinflussung wirksam ist.

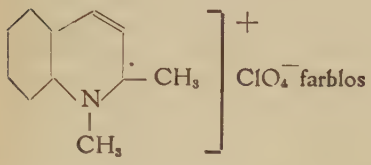
Nach den dargelegten Anschauungen sind die Chinocyanine als Polyvinylencarbeniumsalze mit zweimaligem Ringschluß durch —NR— aufzufassen:

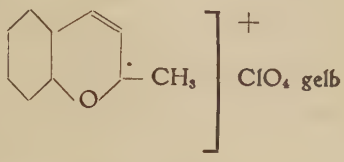


Hypothetischer Grundkörper:

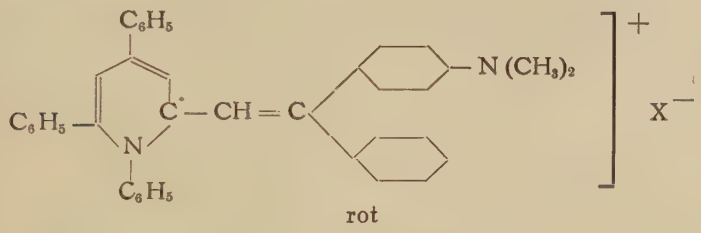


Der Vergleich einiger einfacher Vinylencarbeniumsalze mit —NR—, bzw. —O— Ringschluß zeigt bereits, daß tatsächlich, wie bei den analogen Farbstoffpaaren der Akridin- und Xanthen-Reihe, auch hier die Salze mit O-Ringschluß tieferfarbig sind. Methylinaldiniumperchlorat ist für das Auge noch farblos, Methylbenzopyryliumsalz ist bereits deutlich gelb:

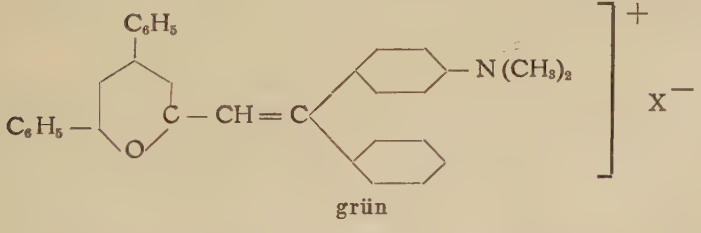




Wesentlich deutlicher kommt diese Regelmäßigkeit in folgenden Farbstoffpaaren zum Ausdruck:

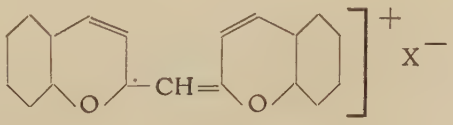


rot



grün

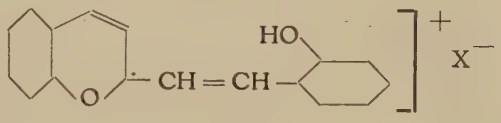
Die Cyanine der Pyridin- und Chinolin-Reihe müßten also weniger tieffarbig sein, als die entsprechenden Cyanine mit zweimaligem Sauerstoffringschluß. Die Untersuchung sollte beginnen mit der Darstellung des O-Analogen zum Pseudoisocyanin:



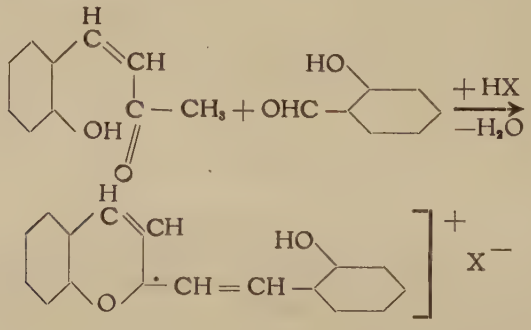
Für die neue Farbstoffreihe wird als Sammelname die Bezeichnung „Pyrylocyanine" vorgeschlagen, in Anlehnung an die Chino-, Thio-, Indo- usw. -Cyanine. Der oben angeführte einfache Vertreter wäre demgemäß ein Benzo-pyrylomonocyanin.

Die experimentelle Darstellung der einzelnen Farbstoffe war dadurch nicht ganz einfach, daß diese gegen höhere Temperatur, teilweise sogar stark, empfindlich sind und infolge ihrer geringen Basizität leicht zur Säureabspaltung neigen. Die schwere Zugänglichkeit mancher Ausgangsprodukte war ein weiteres erschwerendes Moment.

Die erste Aufgabe war es deshalb, das dem Chinaldiniumsalz entsprechende Banzopyryliumsalz in einer guten Ausbeute darzustellen. Arbeitet man nach der Vorschrift von Decker und v. Fellenberg (9), so erhält man allergünstigstenfalls das rohe Pyryliumsalz in einer Ausbeute von 5% der Theorie. Als Hauptprodukt entsteht ein in Wasser unlösliches, dunkles Farbstoffpulver. Dieses ist in der Patentliteratur unter dem Namen Ceracidin bekannt und als sulfuriertes Produkt zum Weinrotfärben von Seide vorgeschlagen worden. Der Farbstoff entsteht auch aus dem fertigen 2-Methylbenzopyryliumsalz, wenn dieses in Wasser oder verdünnten Säuren erwärmt wird, ebenso beim längeren Liegen an der feuchten Luft. (10). Eine Rückverwandlung ist auf keine Weise möglich. Das Ceracidin besitzt in alkoholischer Lösung folgende Absorptionsmaxima: schwach 633 mu, stark 540 mu, schwächer 502 mu, schwach 472 mu. Möglicherweise ist die zuerst angeführte Bande einem zweiten Farbstoff zuzuschreiben. Man könnte denken, daß für das Ceracidin folgende Konstitution in Frage käme:

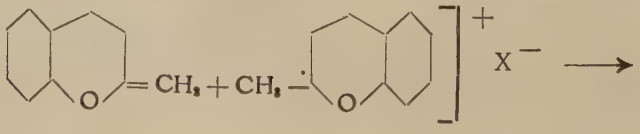


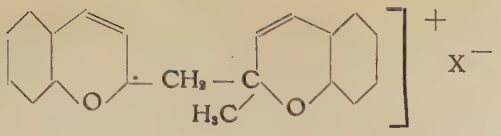
Dieser Farbstoff ist bekannt, er wurde aus Methylcumarketon und Salicylaldehyd dargestellt:



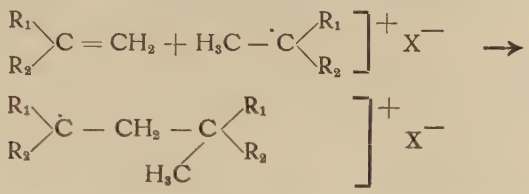
Er erwies sich als vollkommen verschieden von dem Ceracidin. Er ist gelbrot und zeigt ein völlig anderes Spektrum.

Vielleicht darf man die Bildung des Ceracidins auf eine ähnliche Weise erklären wie die Bildung der Chinocyanine, nur daß die Reaktion schon in saurer Lösung einsetzt und beim Zwischenprodukt stehen bleibt:

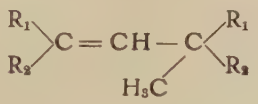


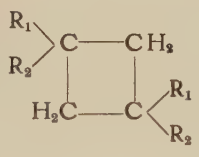


Diese Reaktion scheinen grundsätzlich alle einseitig positivierten Aethylene, wenn auch in verschiedenem Maße zu zeigen. Es sind dies die Polymerisationserscheinungen unter dem Einfluß geringer Säuremengen, die folgendermaßen allgemein zu formulieren wären:



Dieses Produkt kann nun, je nach der Natur des Aethylens in verschiedener Weise weiter reagieren. Unter Säureabspaltung bildet sich entweder ein Butenderivat a) oder ein Cyclobutanderivat b) oder schließlich unter Ringschluß mit einem der Reste R1 oder R2 auch noch ein anderartig gebautes Produkt ev. ein Indenderivat:

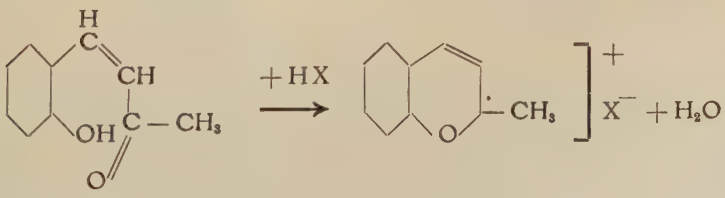
a) 

b) 

Beispiel für eine Dimerisation nach Fall a) ist vor allem die Dimerisation des Indols, deren Mechanismus von O. Schmitz — Dumont in sehr exakten Untersuchungen aufgeklärt wurde. (11). Auch für die Dimerisation von asym. Diveratryläthylenen wurde ein ähnlicher Reaktionsverlauf von Wizinger und Dreyfuß wahrscheinlich gemacht. (12). Die Cyclobutanbildung nach b) ist eine bekannte Reaktion.

Die genaue Untersuchung der Konstitution des Ceracidins bleibt einer andern Arbeit vorbehalten.

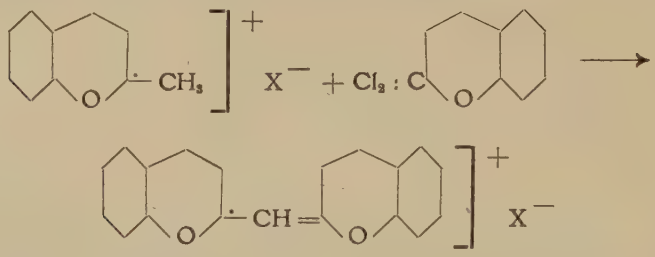
Die Bildung des Ceracidins zu verhindern gelang durch einen Kunstgriff. Bei dem Ringschluß von Salicylidenaceton durch Säureeinwirkung zum Methylbenzopyryliumsalz wird ein Mol. Wasser abgespalten:



Durch dieses Wasser wurde bei der bisherigen Darstellungsmethode die Säurekonzentration lokal so stark herabgesetzt, daß zwangsläufig Cera-

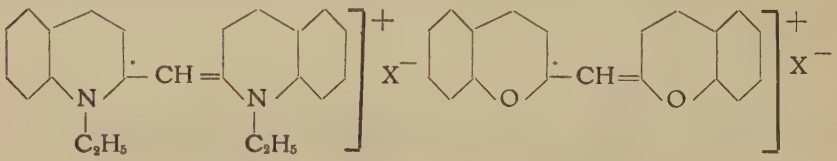
cidin entstand. Dies wurde nun auf folgende Weise verhindert: Das Salicylidenaceton wurde in Phosphoroxychlorid gelöst und kurz erwärmt, wobei HCl-Entwicklung eintrat. Es wird also das gebildete Wasser durch Umsatz mit dem Phosphoroxychlorid sofort unschädlich gemacht. Danach wurde das überschüssige Phosphoroxychlorid durch konzentrierte Salzsäure zerstört. Die Ausbeute an reinem Benzopyryliumsalz stieg so auf das 10fache, von etwa 5% auf über 50% der Theorie.

Nun konnte das gesuchte Benzopyrylomonocyanin dargestellt werden. Es wurde aus dem Methylbenzopyryliumsalz durch Kondensation mit Cumarindichlorid in Phosphoroxychlorid erhalten:



Das Cumarindichlorid brauchte nicht in Substanz isoliert zu werden, sondern es genügte das Cumarin in $POCl_3$-Lösung mit einem Ueberschuß von PCl_5 etwa 10 Minuten zum Sieden zu erhitzen. Dieses Gemisch ist für die Kondensation ohne weiteres brauchbar. Neben dem erwarteten Pyrylocyanin bildet sich aus dem Pyryliumsalz in beträchtlicher Menge das Ceracidin. Von diesem läßt sich das Pyrylocyanin auf Grund seiner Wasserlöslichkeit trennen. Aus der intensiv roten Lösung kann man das Chlorid durch Einheiten von Salzsäuregas ausfällen. In alkoholischer Lösung zeigt der Farbstoff folgende Absorptionsmaxima: Hauptmax. 544 mu, Nebenmax. 506 und 474 mu. Auf Seide zieht der Farbstoff mit carminroter, auf tann. Baumwolle mit violettstichig roter Farbe auf.

Der Vergleich mit dem entsprechenden Farbstoff mit $—NC_2H_5—$ Ringschluß, dem Pseudoisocyanin, zeigt, daß tatsächlich die vorausgesehene bathochrome Wirkung vorhanden ist.

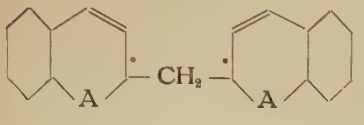


gelbrot — fuchsinrot

Abs. Max.: 523, 488, 455 mu; 544, 506, 474 mu.

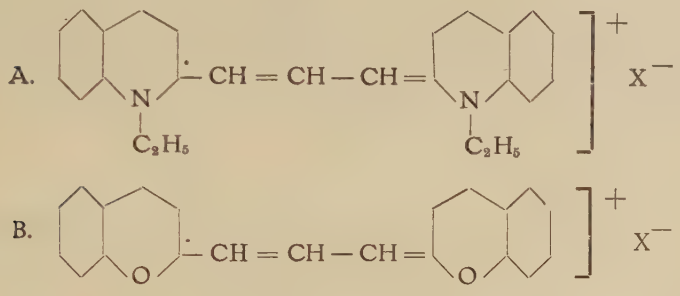
Die Verschiebung der Absorptionsmaxima beträgt demnach etwa 20 mu. Dagegen ist die Basizität des Pyrylocyanins viel geringer. Schon in Pyridin tritt nach wenigen Minuten, in wässrigem Alkali sofort, ein Farbumschlag nach gelbbraun ein, während das Chinocyanin seine rote Farbe auch bei Zugabe von Alkali behält. Umgekehrt ist das Verhalten gegen Säuren: Das Pyrylocyanin wird erst durch konzentrierte Schwefelsäure hellgelb (die Farbe des Benzopyryliumsalzes), während die Chinocyanine bereits durch verdünnte Mineralsäuren entfärbt (Farblosigkeit

des Chinaldiniumsalzes) werden. Die zweisäurigen Salze sind folgendermaßen zu formulieren:

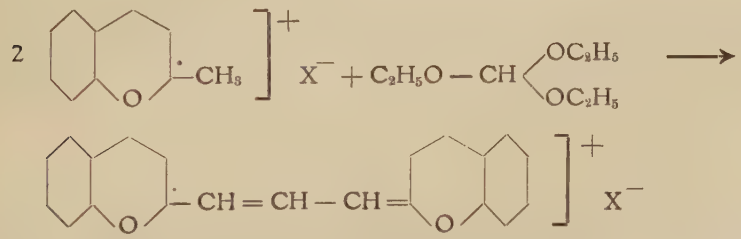


wobei A = NCH3 oder O ist.

Nun wurde dazu übergegangen, das dem Pinacyanol (A) entsprechende Farbsalz zu gewinnen. (B):



Entsprechend der Darstellung des Pinacyanols nach der Königschen Methode (13) wurde 2-Methybenzopyryliumsalz mit Orthameisenester in Essigsäureanhydrid kondensiert. Der Farbstoff wurde nur in schlechter Ausbeute erhalten, weil das Benzopyryliumsalz zum großen Teil in das Ceracidin übergeht. Von diesem Nebenprodukt kann der blaue Farbstoff auf Grund seiner Wasserlöslichkeit abgetrennt werden. Zur völligen Reinigung mußte er mehrmals gelöst und durch Salzsäuregas ausgefällt werden. Die Bildung des blauen Benzopyrylotricyanins ist folgendermaßen zu formulieren:



Der Vergleich der alkoholischen Lösungen von

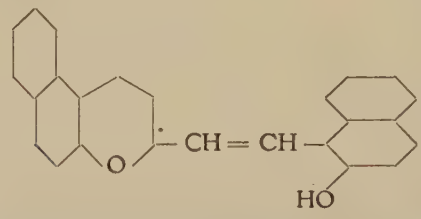
Pinacyanol Lös.-Farbe violettblau A. M. 607, 561, 526 mu.

Benzopyrylotricyanin Lös.-Farbe grünblau A. M. 676, 649, 622 mu.

zeigt, daß auch hier der von der Theorie geforderte bathochrome Effekt vorhanden ist. Dieser ist sogar wesentlich stärker als bei den entsprechenden Monomethinfarbstoffen, nämlich rund 70 mu, gegenüber nur rund 20 mu.

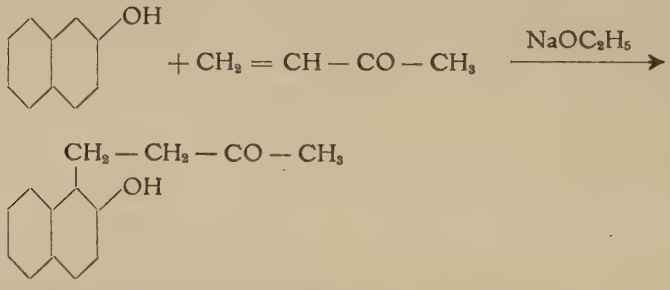
Die Darstellung der Penta- und Heptacyanine wurde der schlechten Ausbeuten wegen noch nicht durchgeführt.

Nun wurde als Ausgangsmaterial das beständigere 2-Methylnaphtopyryliumsalz gewählt. Von Dilthey und Wübken (14) war das Perchlorat schon dargestellt worden durch Kondensation von ß-Naphtolaldehyd mit Aceton in 70%iger Schwefelsäure. Dieses Verfahren liefert ein Rohprodukt, das beachtliche Mengen eines blauen Farbstoffs enthält (Pyryliumsalz, entstanden durch Kondensation von 2 Mol Aldehyd mit 1 Mol Aceton). Die Trennung ist nicht ganz einfach, infolgedessen die Ausbeute an reinem Methylnaphopyryliumchlorat nur mäßig. Außerdem ergab sich, daß Perchlorat kaum kondensiert werden kann. Es mußte also ein anderes Salz hergestellt werden. Die japanischen Forscher Kondo und Segawa (15) geben an, das Chlorid erhalten zu haben, sind aber sicher einem Irrtum zum Opfer gefallen. Sie beschreiben das Pyryliumsalz als indigschwarzes Kristallpulver! Dieser Körper ist sicherlich das bereits von Dilthey und Wübken beschriebene Kondensationsprodukt aus 2 Mol ß-Oxynaphtaldehyd und 1 Mol Aceton:

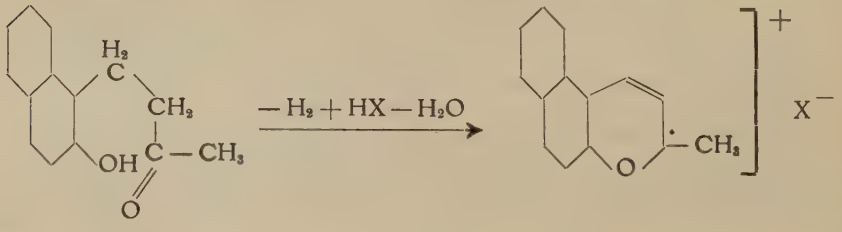


(siehe oben!)

Vor kurzem stellten Miller und Robinson (16) das Methylnaphtopyrylium-Eisenchloriddoppelsalz auf folgende Weise dar: ß-Naphtol wird durch Alkaliäthylat mit Vinylmethylketon kondensiert:

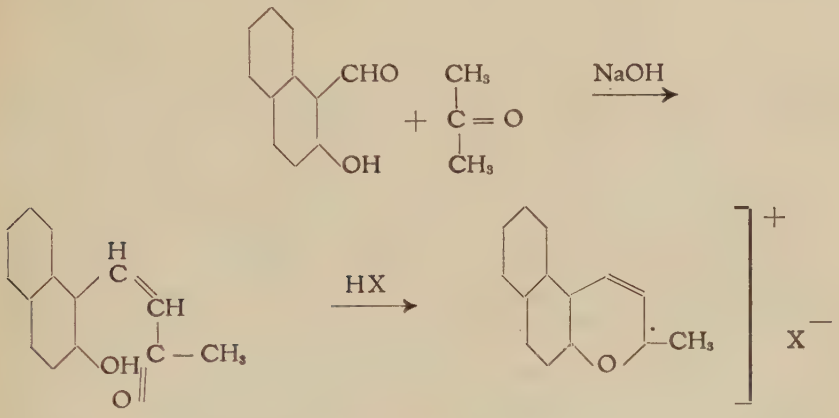


Dieses Keton wird durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid und Chloranil ringgeschlossen und dehydriert yum Pyryliumsalz:

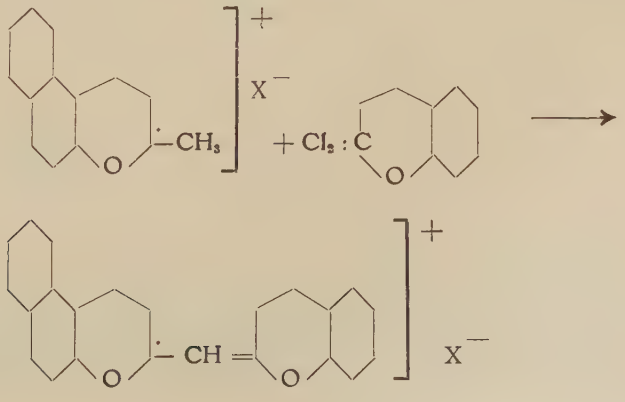


Allerdings haben diese Forscher übersehen, daß bei der von ihnen angewandten Umkristallisation, eine der Ceracidinbildung entsprechende Reaktion stattfand. Dieses blaugrüne Nebenprodukt bedingt eine Verunreinigung des Pyryliumsalzes, sodaß es von diesen Forschern mit einem 2—3° zu tiefen Schmelzpunkt und grüngelber, anstatt reingelber Farbe beschrieben wird.

Alle diese Schwierigkeiten wurden vermieden durch Berücksichtigung unserer Erfahrung bei der Gewinnung des Methylbenzopyryliumsalzes. Zunächst wurde ß-Oxynaphtaldehyd mit Aceton alkalisch kondensiert. Dieses Kondensationsprodukt (17) ist schwer zu reinigen, kann aber als Rohprodukt weiterverarbeitet werden. Der Ringschluß zum Pyryliumsalz wurde wieder mit Phosphoroxychlorid, die Zersetzung des letzteren mit konzentrierter Salzsäure durchgeführt. Durch fraktioniertes Fällen mit Eisenchlorid-Chlorwasserstoffsäure erhält man ein rein gelbes Produkt in einer Ausbeute von etwa 20% der Theorie. (Bezogen auf ß-Oxynaphtaldehyd.) Bildungsschema des Salzes:

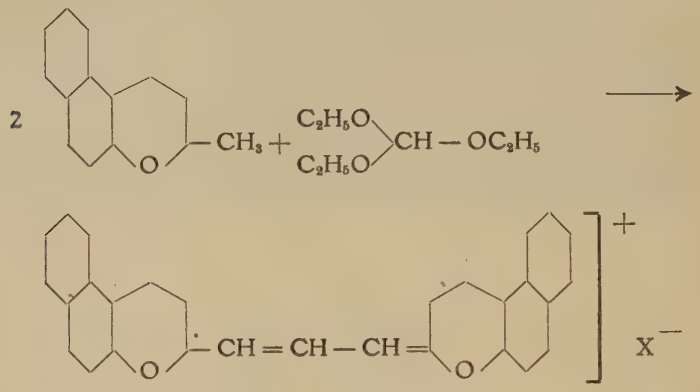


Das 2-Methylnaphtopyryliumeisenchloriddoppelsalz wurde, wie bei der Darstellung des Benzopyrylocyanins beschrieben, mit Cumarindichlorid kondensiert:



Die Lösungsfarbe dieses Körpers ist rotviolett, das Absorptionsmaximum liegt bei 582 mu. (Beim einfachen Benzopyrylocyanin bei 544 mu.) Der entsprechende Chinocyaninfarbstoff ist ebenfalls bekannt, sein Abs. Max. liegt bei 538 mu. Es liegt demnach ein bathochromer Effekt von rund 45 mu vor, ganz im Sinne der Theorie.

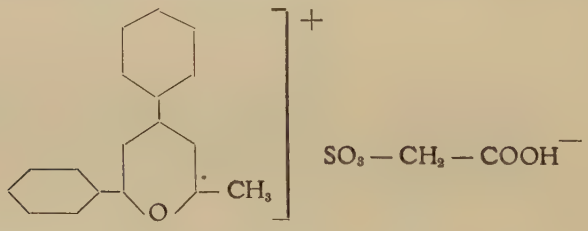
Wie ein Vorversuch zeigte, gelingt auch die Kondensation des Methylnaphtopyryliumsalzes mit Orthoameisenester:



Dieser Farbstoff ist blaugrün und hat ein Abs. Max. bei 730 mu. Das entsprechende Naphthochinotricyanin absorbiert bei 690 mu.

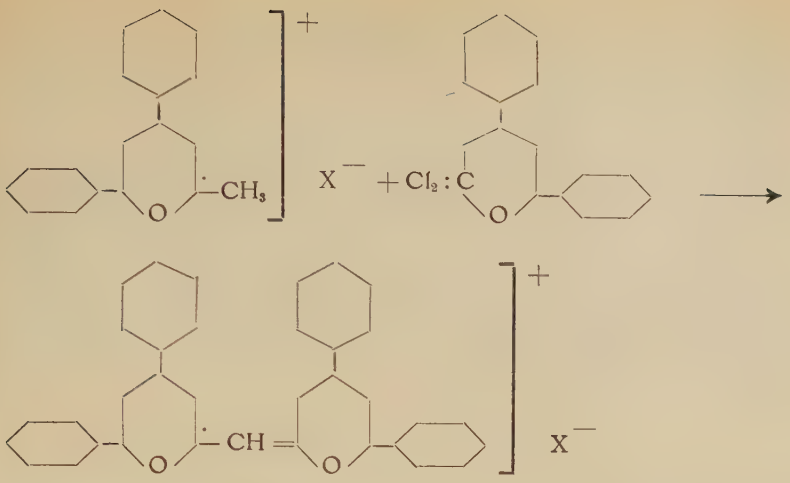
Zur näheren Charakterisierung wurde das Methylnaphtopyryliumsalz noch mit einer Reihe von aromatischen Aldehyden in Essigsäureanhydrid kondensiert. Diese Farbsalze wurden schon von R. Dikinson und I. M. Heilbron (17) dargestellt, aber auf einem andern Wege, nämlich durch Kondensation von ß-Oxynaphtaldehyd mit Styrylmethylketonen. Den von uns gewählten Weg konnten diese Forscher nicht einschlagen, da es ihnen unmöglich war, das Methylnaphtopyryliumsalz zu erhalten. Bezüglich Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Nun wurde als Ausgangsmaterial das 2-Methyl-4, 6-diphenylpyryliumsulfoacetat zu den Kondensationen verwandt:

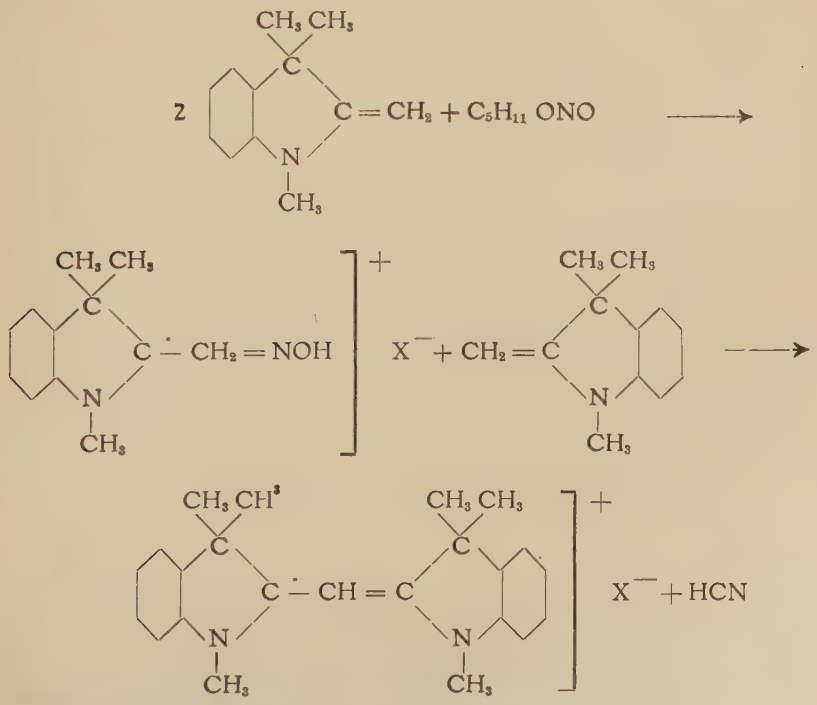


Dieses Salz ist nach der Methode von Schneider (18) aus Acetophenon, Essigsäureanhydrid und Sulfoessigsäure ziemlich leicht erhältlich.

Durch Kondensation mit Diphenyl-α-pyron in $POCl_3$ und PCl_5 wurde das 4, 6, 4', 6' — Tetraphenylpyrylocyanin erhalten:

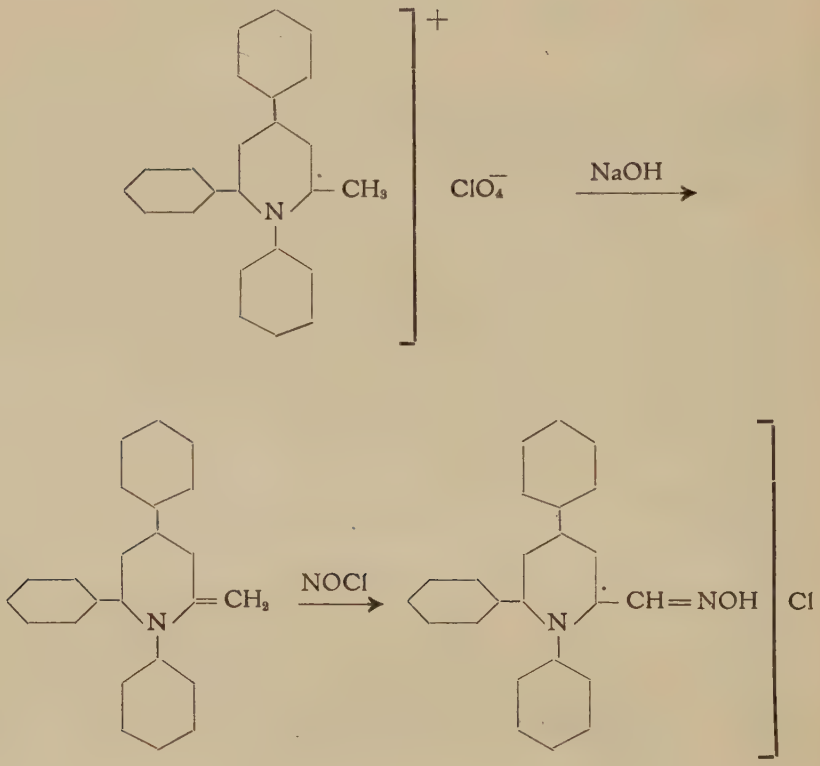


Der Farbstoff löst sich rein blau in Alkohol und besitzt ein Abs. Max. bei 663 mu, zwei schwächere Banden bei 606 und 557 mu. Die Darstellung wurde auch durch Einwirkung von Amylnitrit in Essigsäureanhydrid auf 2 Mol des Pyryliumsalzes versucht in Anlehnung an die Darstellung des Astragelb (Indoleningelb) (19):



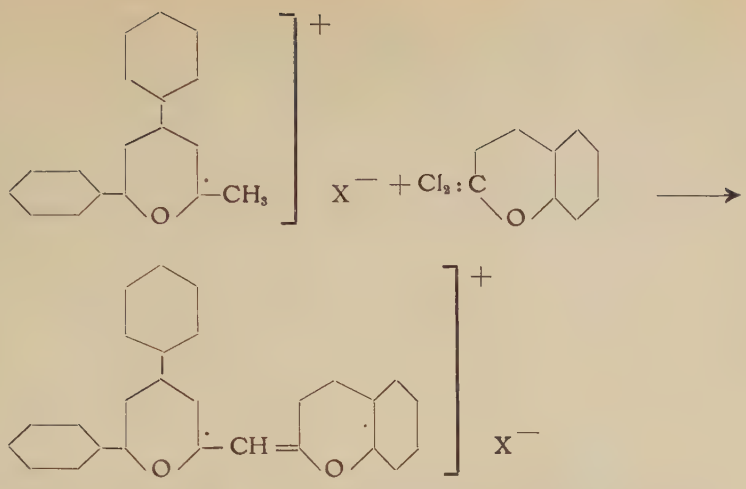
Dieser Versuch führte nicht zu dem gewünschten Körper.

Es wurde versucht, das Tetraphenylpyrylocyanin in ein am Stickstoff phenyliertes Cyanin der Pyridinreihe durch Umsatz mit Anilin überzuführen. Obwohl der Grundkörper, das Diphenyl-2-methylpyryliumsalz leicht mit Anilin zu dem N-Phenyl-4, 6-diphenyl-2-methylyridiniumsalz unter Wasseraustritt reagiert, und auch die Kondensationsprodukte des Pyryliumsalzes mit Aldehyden lich leicht in die entsprechenden Pyridinfarbstoffe umwandeln lassen (8), gelang hier der Umsatz nicht. Der Farbstoff wurde lediglich zerstört. Ebensowenig führte die oben erwähnte Methode, ausgehend vom N-Phenyldiphenylmethylpyridiniumsalz mit Amylnitrit in Pyridin zum Ziel, wohl deshalb weil sich das Pyridiniumsalz mit dem Amylnitrit nicht umsetzt. Nun wurde folgender Weg eingeschlagen: Durch Einwirkung von Alkali auf das Pyridiniumsalz wurde das 2-Methylen-4,6-diphenyl-N-phenyl-1,2-dihydropyridin gewonnen. Durch Nitrosylchlorid in benzolischer Lösung entstand das Isonitrosopyridiniumchlorid:



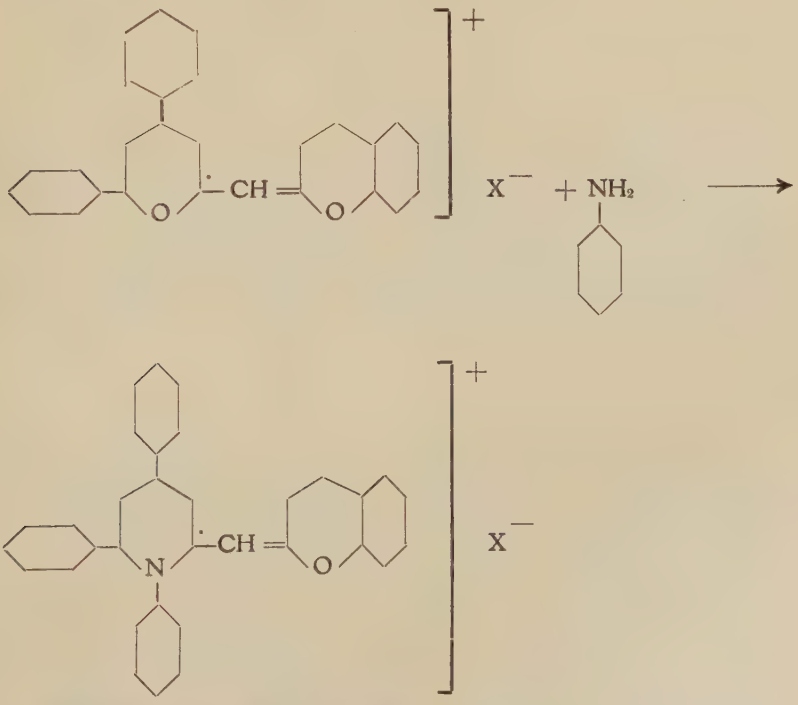
Dieses Salz wurde mit 1 Mol Pyridiniumsalz in Pyridin kondensiert. Man erhielt eine intensiv rote Lösung mit einem Abs. Max. bei 555 mu, doch konnte ein kristallisiertes Produkt nicht erhalten werden.

Das Diphenylpyryliumsalz wurde weiter mit Cumarin, über dessen Dichlorid, kondensiert, wobei man einen violetten Farbstoff erhält:



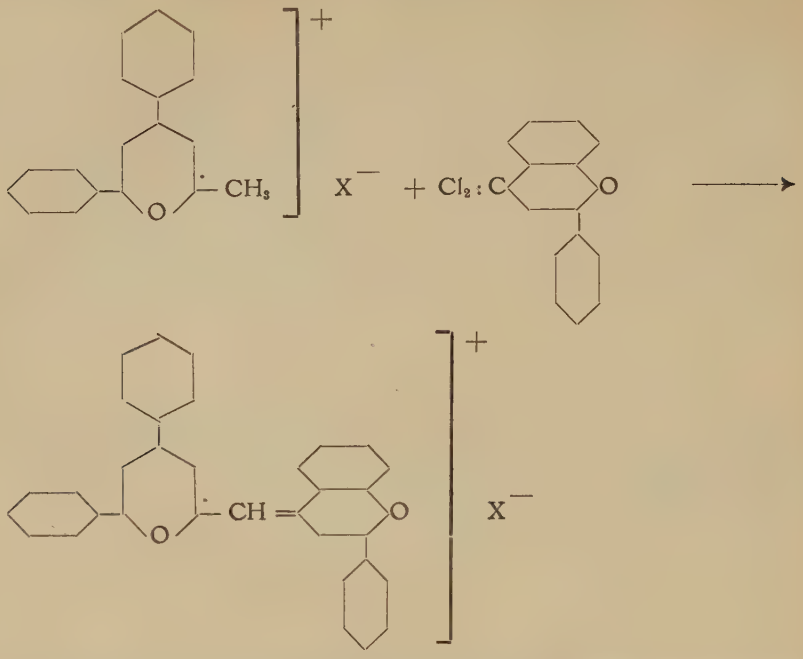
Abs. Maxima befinden sich bei 576, 535, 498 mu. (In Alkohol.) Die Ausfärbung auf Seide ist violett mit hochroter Fluoreszenz, auf tann. Baumwolle blauviolett.

Mit Anilin ließ sich der Farbstoff einseitig umsetzen:



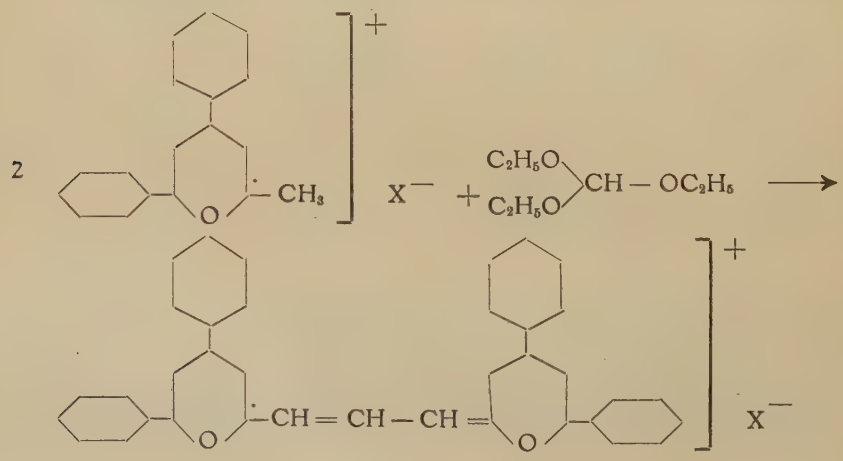
Die Lösungsfarbe in Alkohol ist orange, Abs. Maxima sind bei 490 und 462 mu vorhanden. Die Ausfärbung auf Seide ist orangegelb mit zitronengelber Fluoreszenz.

Das Pyryliumsalz wurde auch mit Flavon kondensiert, wie oben mehrmals beschrieben, mit $POCl_3$ und PCl_5:



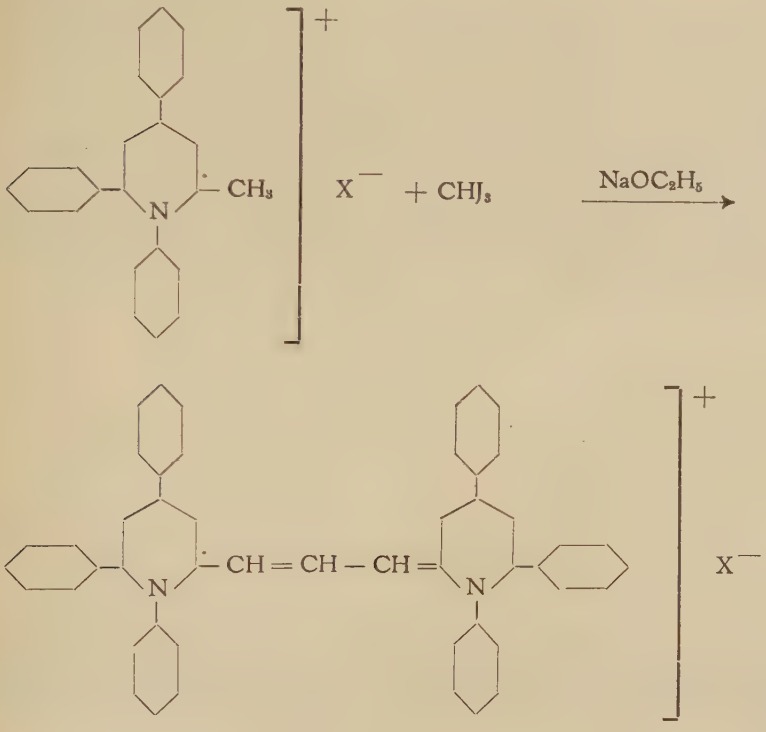
Bequemer und in besserer Ausbeute kann der Farbstoff erhalten werden bei der Anwendung von Flavanon. Kondensation und Dehydrierung durch überschüssiges PCl_5 erfolgen in einer Operation. Der erhaltene Farbstoff ist blau. Abs. Maxima in alkoholischer Lösung zeigen sich bei 607 und 565 mu. Die Ausfärbung auf Seide ist rein blau.

Um zu den Tricyaninen zu gelangen wurde die Orthoameisenestermethode nach König benutzt. Wir erhielten einen gelbgrünen Farbstoff, dessen Hauptabsorption bereits im Ultrarot liegt:



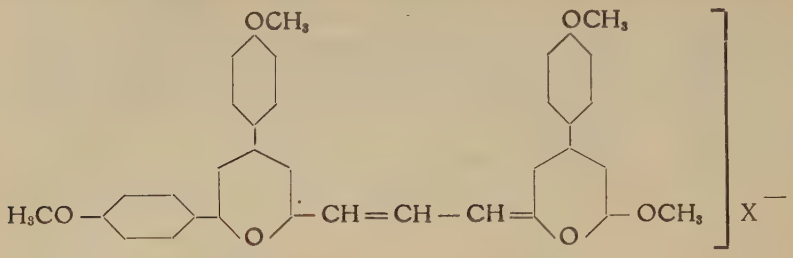
Der Farbstoff ist außerordentlich temperaturempfindlich, was bei seiner Darstellung und beim Umkristallisieren große Schwierigkeiten bereitete. Perchlorat und Sulfoacetat wurden aber trotzdem in schön kristallisierter Form erhalten. Reine Ausfärbungen können nicht erhalten werden, da er sich während des Färbeprozesses weitgehend zersetzt. Die Lösungsfarbe in Alkohol ist gelbgrün, das Abs. Max. liegt bei 810 mu.

Das entsprechende N-Phenylpyridinotricyanin wurde dargestellt durch Kondensation von 2-Methyl-4,6-diphenyl-N-phenylpyrydiniumsalz mit Jodoform und Natriumalkoholat:



Um ein kristallisiertes Präparat zu erhalten war es nötig als Reaktionsflüssigkeit ein Gemisch von 90% absolutem Methanol mit 10% Pyridin zu verwenden. Die alkoholische Lösung des Farbstoffs ist blaugrün, jedoch entfärbt sich die Lösung nach einiger Zeit. Bei Pyridinzusatz bleibt die Farbe erhalten. Das Abs. Max. wurde in Methanol + 10% Pyridin zu 649 mu gemessen. In Pyridin ist die Lösungsfarbe rein grün, das Abs. Max. befindet sich dann bei 662 mu. (Diese verhältnismäßig starke Wirkung des Lösungsmittels wurde auch beim Pinacyanol (Agfa) festgestellt: in Alkohol sind dessen Abs. Maxima bei 608 und 564 mu, in Pyridin bei 625 und 580 mu, also eine Verschiebung um etwa 16 mu. Die Lösungsfarben sind entsprechend blau, bzw. grün.) Der Vergleich der Pyrylocyanine mit den Pyridinocyaninen zeigt in diesem Fall besonders deutlich die bathochrome Wirkung des O-Ringschlusses, der Unterschied der Abs. Max. beträgt rund 160 mu!

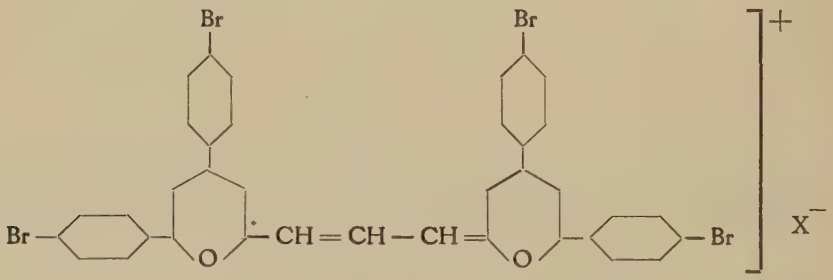
Aus dem 2-Methyl-4,6-dianisylpyryliumsalz, dargestellt nach Schneider aus Anisol, Essigsäureanhydrid und Sulfoessigsäure (18), wurde ebenfalls mit Orthoameisensäureester folgender Farbstoff dargestellt:



Lösungsfarbe in Alkohol gelbgrün, Abs. Max. bei 845 mu.

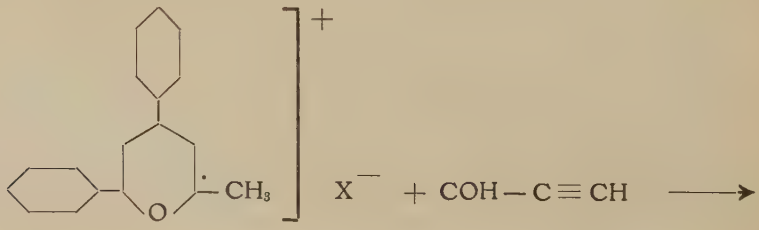
Dieser Farbstoff zieht gelbgrün auf Seide, die Ausfärbung muß aber in der Kälte vorgenommen werden.

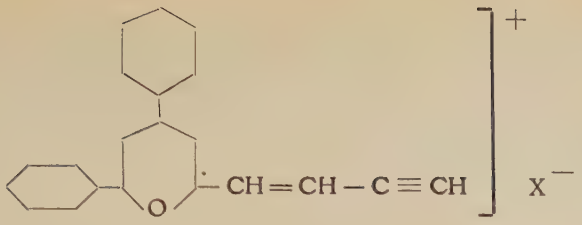
In Anlehnung an die Methode von Dilthey (19) wurde das 2-Methyl-4-6-di-p-bromphenylpyryliumsalz aus p-Bromacetophenon, Essigsäureanhydrid und Eisenchlorid bereitet. Dieses Salz wurde ebenfalls zum Tricyanin kondensiert:



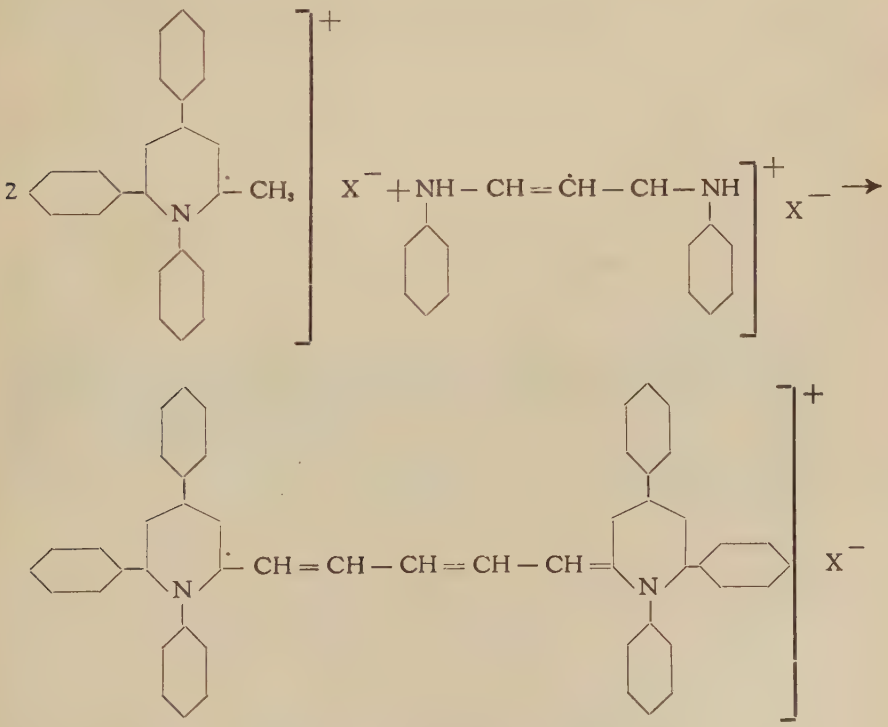
Seine Lösungsfarbe ist hellgrün, das Abs. Max. bei 805 mu. Alle diese Farbstoffe sind in Lösung, vor allem bei höherer Temperatur, sehr unbeständig und zersetzen sich teilweise auch bei schnellem Umkristallisieren.

Nun wurde in der Absicht die nächsthöhere Reihe, die Pentapyrylocyanine, zu erhalten, Methyldiphenylpyryliumsalz mit Propargylacetal in Essigsäureanhydrid kondensiert. In der Hauptsache entstand dabei ein gelbrotes Farbsalz wahrscheinlich durch nur einmalige Kondensation zu einem Acethylenkörper:





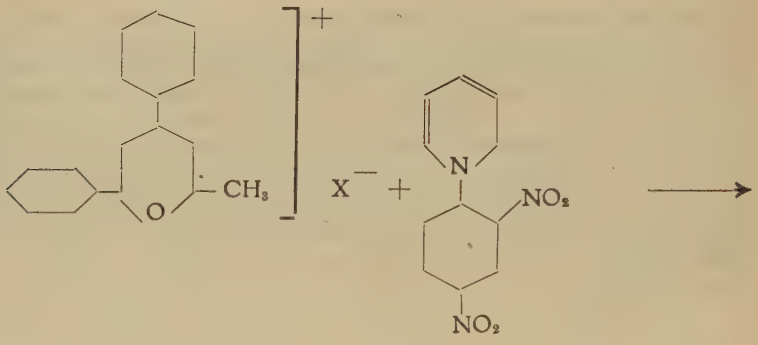
Durch Ultrarotmessungen konnte nachgewiesen werden, daß in der Reaktionsflüssigkeit in geringen Mengen ein Farbstoff mit einer Absorptionsbande bei etwa 900 mu vorhanden ist. Diese Bande dürfte dem erwarteten Pentacyanin angehören. Bei der großen Wärmeempfindlichkeit dieses Stoffes und in Anbetracht der äußerst geringen Ausbeute wurde von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen. Dagegen gelang die Darstellung des entsprechenden Pyridinocyanins durch Kondensation des Pyridiniumsalzes mit dem salzsauren Salz des Dianilids des Malondialdehyds und Natriumalkoholat unter Abspaltung von 2 Mol Anilin:

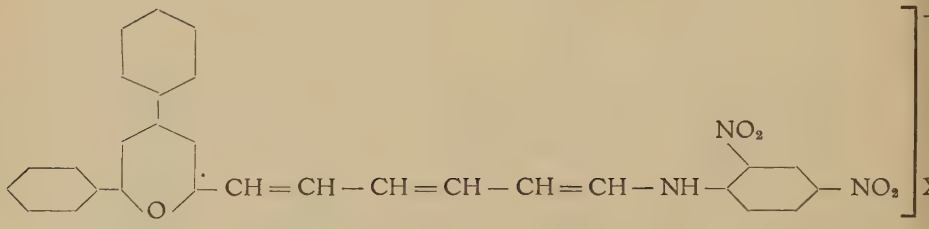


Die Verbindung löst sich in Alkohol blau, in dünner Schicht grün, das Abs. Max. ist bei 738 mu. In Pyridin bei 780 mu.

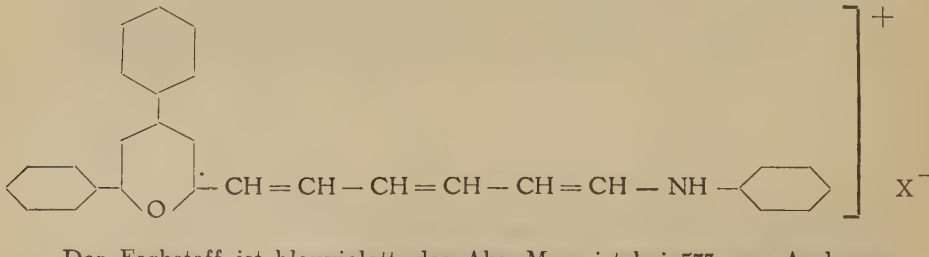
Die Darstellung von Heptacyaninen mit Sauerstoffringschluß wurde auf verschiedene Weise versucht, aber sie gelang in keinem Fall. Mit

Dinitrophenylpyridiniumchlorid in Essigsäureanhydrid erhielt man zwar eine Grünfärbung, eine Isolierung des dabei entstandenen Farbstoffs gelang jedoch nicht. Ultrarotmessungen zeigten, daß im Ultrarot keine Absorptionsbande vorhanden ist, mithin kann nicht das Heptacyanin vorliegen. Da auch Chinaldiniumsalz mit Essigsäureanhydrid und Dinitrophenylpyridiniumchlorid im Verhältnis 1:1 kondensieren, muß angenommen werden, daß hier auch nur einseitige Umsetzung stattgefunden hat:



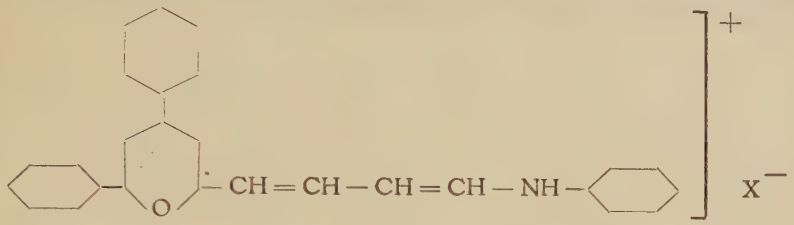


Ein anderer Versuch wurde mit Rosolscharlach (aus Dinitrophenylpyridiumchlorid und Anilin (20)) gemacht. Hierbei entsteht ein kristallisiertes Produkt in guter Ausbeute. Es enthält aber noch Stickstoff und zeigt eine von den charakteristischen Cyaninspektren völlig abweichende Absorptionskurve (nur e i n breites Maximum, statt mehrere scharfe). Auch das Analysenergebnis spricht dafür, daß es als nur einseitiges Umsatzprodukt anzusprechen ist:

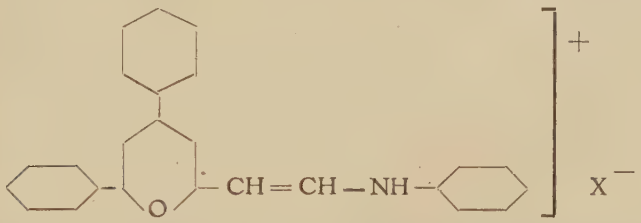


Der Farbstoff ist blauviolett, das Abs. Max. ist bei 573 mu. Auch aus dem Dianisylpyryliumsalz wurde ein ganz entsprechendes Produkt erhalten. Dieser Farbstoff ist rot, das Abs. Max. ist bei 561 mu.

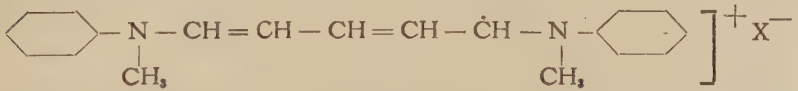
Es erschien interessant in dieser Reihe auch die niederen Vinylenhomologen darzustellen. In einigen Versuchen wurde folgendes gefunden: Aus Methyldiphenylpyryliumsalz und dem salzsauren Salz des Malondialdehyds entstand in Essigsäureanhydrid ein intensiv rotvioletter Farbstoff, der sich beim Umkristallisieren zersetzte und deshalb nicht analysenrein erhalten wurde. Mit dem Methyldianisylpyryliumsalz erhielten wir eine hochrote Lösung, die sich ähnlich verhielt. Diesen Körpern kommt wahrscheinlich eine den oben beschriebenen analoge Konstitution zu:



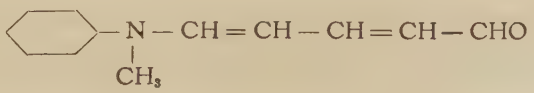
Auch mit Formanilid erfolgte eine entsprechende Farbstoffbildung, doch war die Zersetzlichkeit noch gesteigert:



Diese Reaktionen wurden noch nicht eingehender untersucht. Die Darstellung des Heptacyanins wurde nun noch auf folgende Weise versucht: Aus dem Umsetzungsprodukt von Monomethylanilin mit Dinitrophenylpyridiniumchlorid:



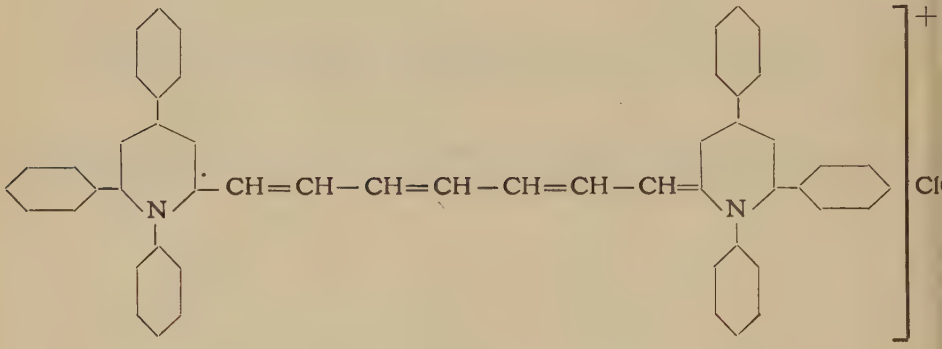
wurde zunächst durch Abspaltung von Methylanilin und Säure das Phenylmethylaminopentadienal dargestellt: (20)



Dieser Aldehyd ergab bei der Kondensation mit dem Pyryliumsalz in Essigsäureanhydrid eine intensive Grünfärbung der Reaktionsflüssigkeit. Eine Absorption war nur im kurzweiligen Ultrarot vorhanden,

etwa 760 mu, während nach der, in allen sonstigen Fällen bestätigten Regel über Farbvertiefung bei Verlängerung der Kohlenstoffkette, eine Absorption bei mindestens 970 mu zu erwarten war. Da außerdem das Phenylaminopentadienal allein schon in Essigsäureanhydrid nach kurzem Erwärmen unter Grünfärbung reagierte, wurde dieser Versuch abgebrochen.

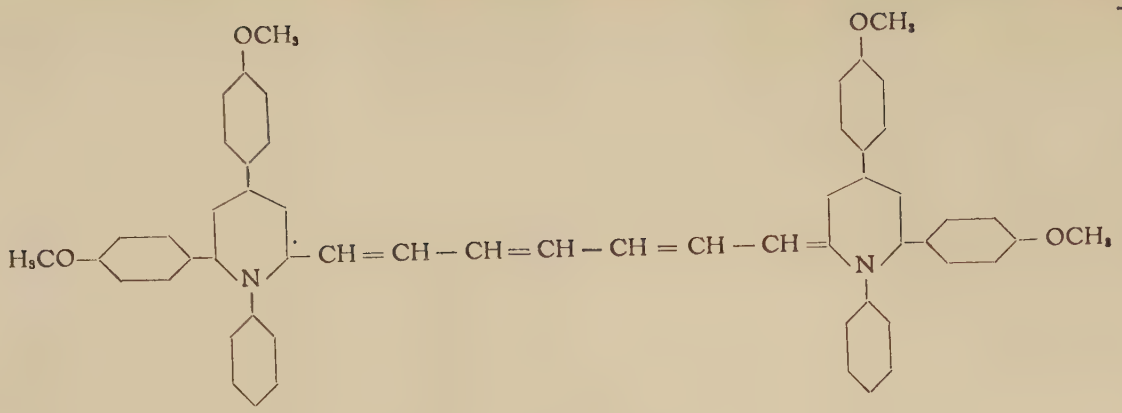
Dagegen gelang wiederum die Darstellung des entsprechenden Pyridinocyanins. Durch Kondensation des Pyridiniumsalzes mit Rosolscharlach in Methanol-Pyridin und Natriummethylat entstand glatt in fast puantitativer Ausbeute das Hepxacyanin:



Die Lösungsfarbe in Alkohol ist blauviolett, das Abs. Max. ist bei 850 mu. In Pyridin bei 874 mu.

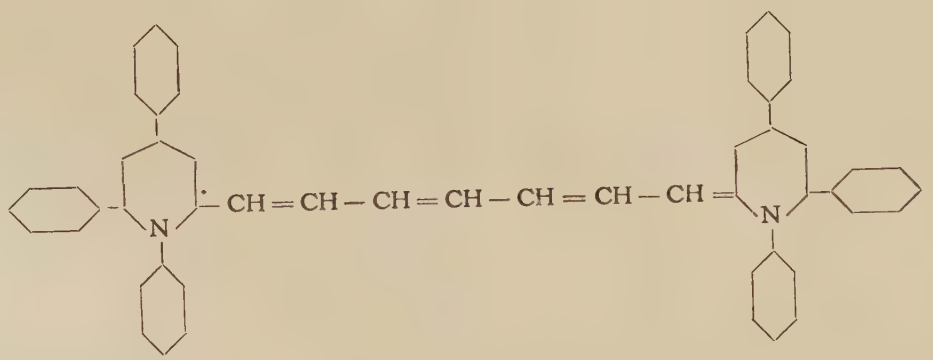
Die Basizität der Diphenylpyrylocyanine ist derjenigen der Benzopyrylocyanine überlegen. Diese werden von Pyridin sofort entfärbt, jene dagegen behalten ihre Farbe einige Zeit in diesem Lösungsmittel, d. h. sie spalten schwieriger Säure ab, die Säure ist also fester gebunden. Ebenso verhält sich die Basizität der Cyanine mit —NR—Ringschluß. Die Chinocyanine werden erst durch Mineralsäuren entfärbt, die Diphenylpyridinocyanine dagegen bereits durch Essigsäure, ja sogar durch Methanol nach einiger Zeit. Dies zeigt, daß die Diphenylpyridinocyanine Säuren noch stärker addieren, als die Chinocyanine. Innerhalb derselben Reihe von Farbstoffen zeigen die mit längerer Methinkette eine etwas größere Basizität, doch ist der Unterschied gering.

Bei den Diphenylpyridinocyaninen wurde beiläufig auch der Einfluß verschiedener Substituenten untersucht. Die Farbstoffe sind einander sehr ähnlich und wurden nach der oben erwähnten Methode glatt erhalten.



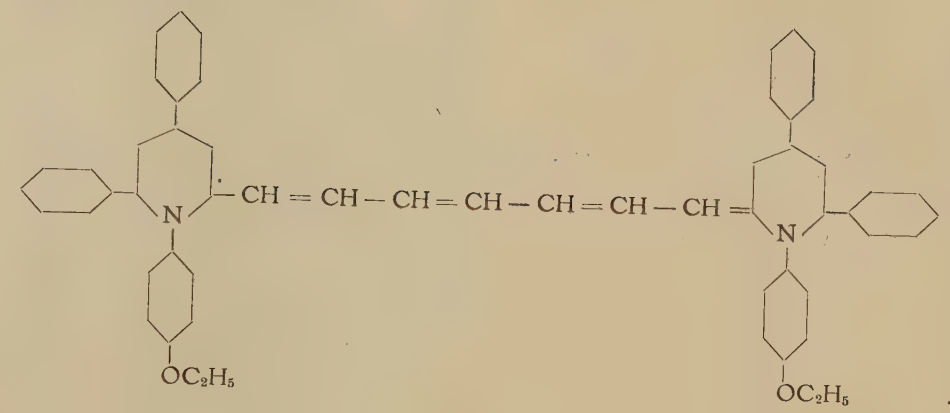
Absorptionsmaximum

in Methanol-Pyridin	in Pyridin
851	875

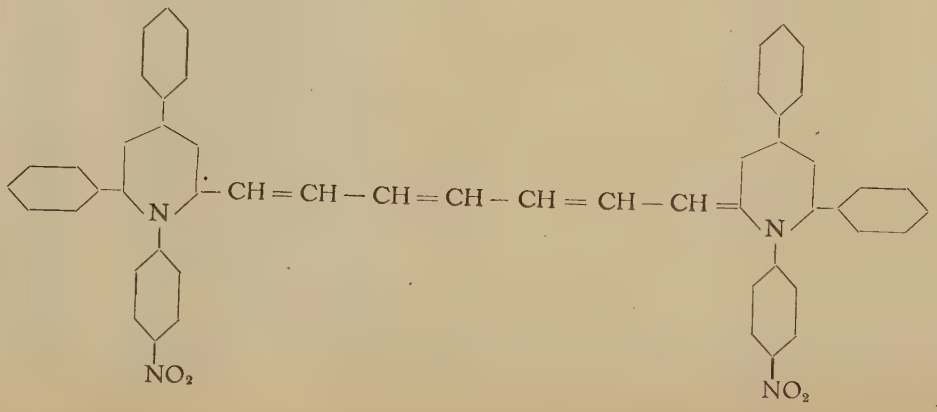


850	874

⟨Forts. Tab. S. 31⟩



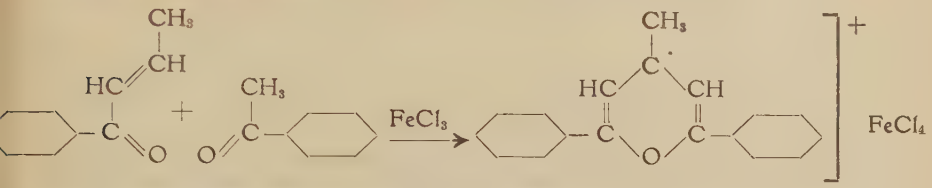
Absorptionsmaximum in Methanol-Pyridin	in Pyridin
ClO_4^-	
845	873



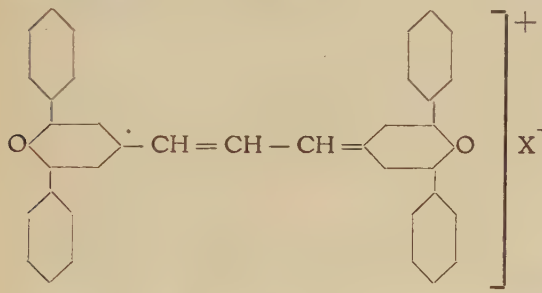
ClO_4^-	
861	888

Die Tabelle zeigt, daß positivierende Substituenten in den Pyridiniumphenylkernen die Farben vertiefen, während sie in den N-Phenylkernen hypsochrom wirken. Eine negativer Substituent (NO_2) zeigt dagegen im N-Phenylkern einen bathochromen Effekt. Die gleichen Resultate erhielten Wizinger und Bellefontaine (8) bei Farbstoffen aus Pyridiniumsalzen und aromatischen Ketonen.

Die bisherigen Farbstoffe waren alle von Grundkörpern mit der reaktionsfähigen Methylgruppe in α-Stellung erhalten worden. Nunmehr wurde die Cyaninbildung auch bei Körpern mit einer γ-ständigen Methylgruppe versucht. Das aus Aethylidenacetophenon und Acetophenon nach Schneider (21) dargestellte 4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumsalz:



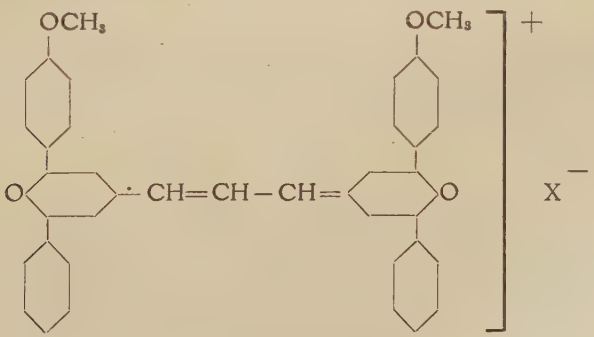
ergab bei der Kondensation mit Orthoameisenester in Essigsäureanhydrid einen blaugrünen Farbstoff:



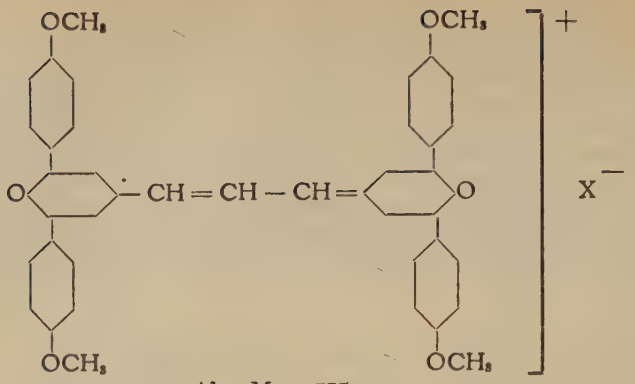
Abs. Max. bei 705 mu.

Gegenüber dem Farbstoff aus 2-Methylpyryliumsalz ist hier ein Farbrückgang um etwa 100 mu. festzustellen. Denselben Effekt, allerdings etwas schwächer, fand bereits W. Dilthey (22) bei den Kondensationsprodukten aus den Pyryliumsalzen und aromatischen Aldehyden.

Analog dem 4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumsalz wurden die bisher unbekannten Mono- und Dimethoxydiphenylmethylpyryliumsalze dargestellt und in folgende Tricyanine übergeführt:

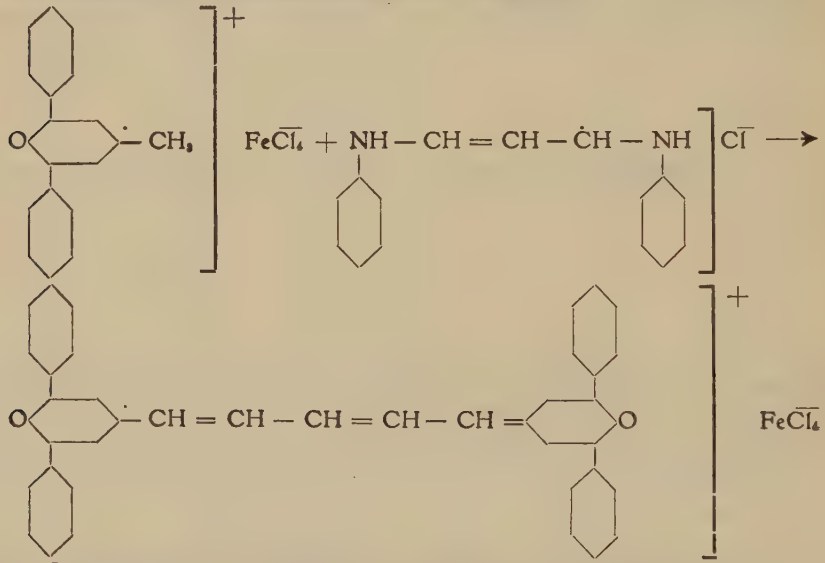


Abs. Max. 723 mu.

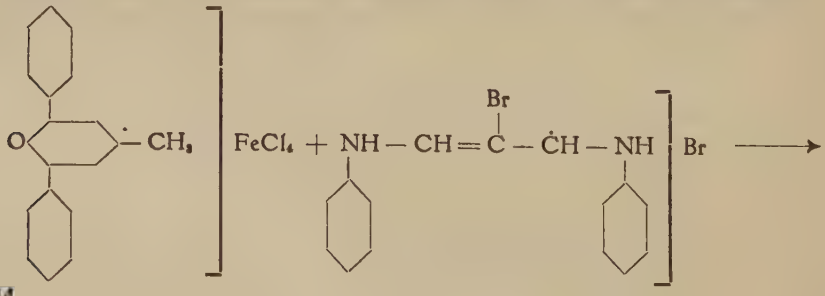


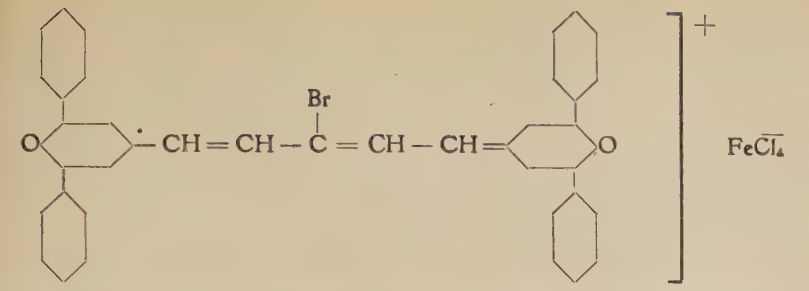
Abs. Max. 735 mu.

In dieser Reihe gelang nun auch die Darstellung von Pentacyaninen. Das Pyryliumsalz wurde mit dem salzsauren Salz des Dianilids des Malondialdehyds in Essigsäureanhydrid kondensiert:



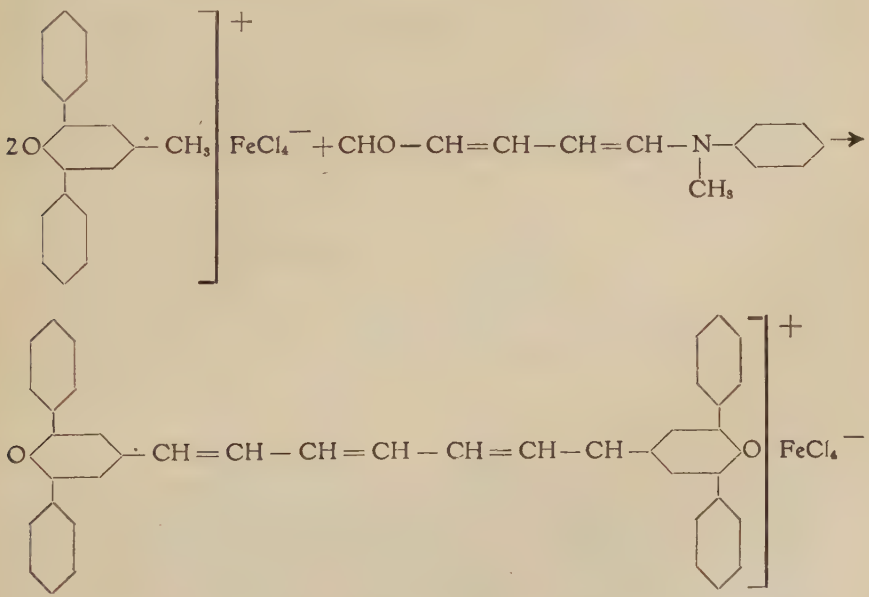
Die Lösungsfarbe in Alkohol ist gelbgrün, das Abs. Max. ist bei 806 mu. Desgleichen wurde das meso-Bromderivat erhalten durch Kondensation des Pyryliumsalzes mit dem „Dianilid der Mucobromsäure":





Lösungsfarbe in Alkohol gelbgrün, Abs. Max. bei 776 mu. Der Rückgang des Absorptionsmaxmums um etwa 30 mu gegenüber dem bromfreien Farbstoff ist auch bei anderen Cyaninfarbstoffen festgestellt worden. Die Forscher Beattie, Heilbron und Irving haben derartige Pentacyanine der Chinaldin-, Thiazol- usw. -Reihe dargestellt, und stets ist eine hypsochrome Wirkung der Bromsubstitution festzustellen.

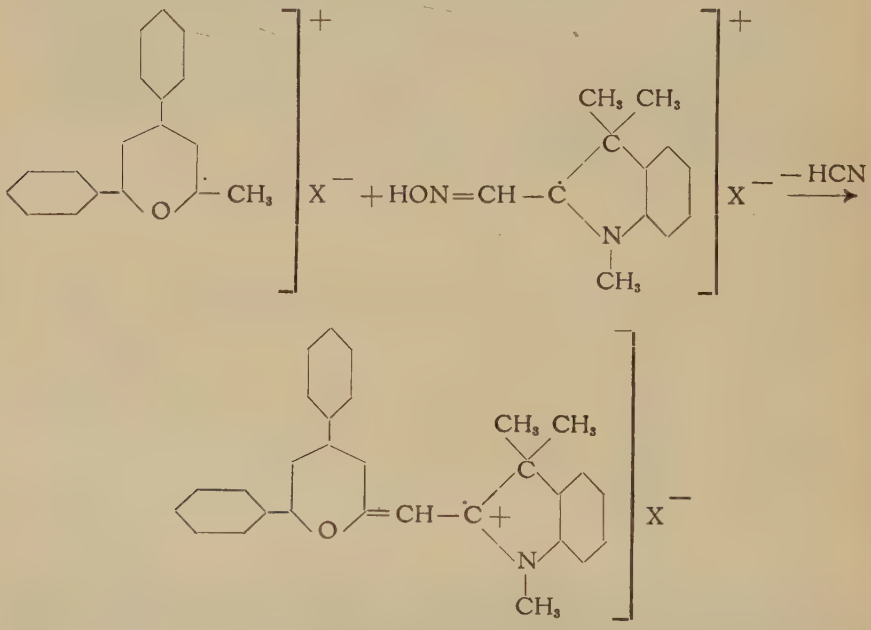
Schließlich gelang es auch nach vielen Versuchen mit Hilfe des Phenylmethylaminopentadienals (siehe Seite 29) durch Kondensation mit dem 4-Methylpyryliumsalz in Essigsäureanhydrid eine geringe Menge eines kristallisierten Produktes zu erhalten, das seinen Eigenschaften nach mit großer Wahrscheinlichkeit als das gesuchte Heptacyanin anzusprechen ist. Die Analyse liegt noch nicht vor.



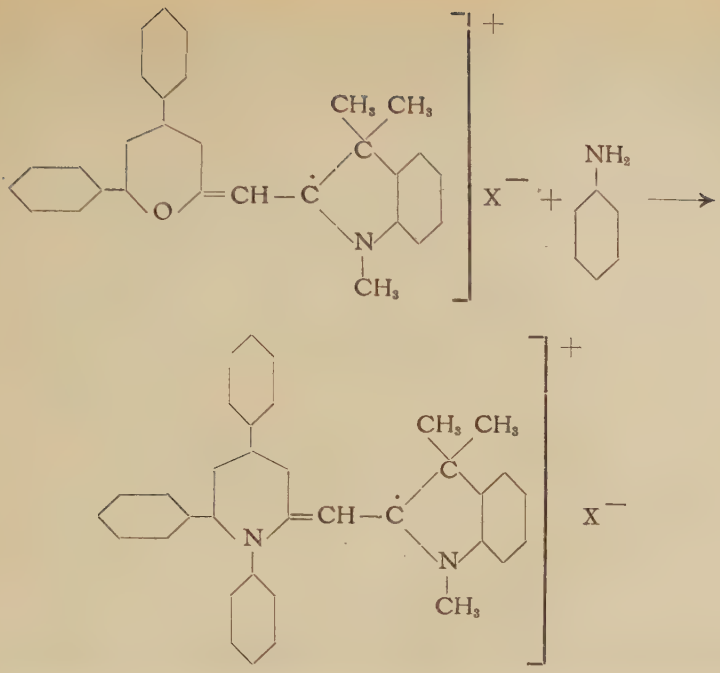
Die Kristalle zeigen roten Oberflächenglanz, die Lösung in Methanol ist gelbgrün, das Abs. Max. liegt bei 938 mu. Die Stickstoffanalogen konnten wegen Substanzmangels noch nicht rein dargestellt werden, da sich die Umkristallisation als sehr verlustreich erwies. Der Umsatz zum Tricyanin und Heptacyanin auf die oben angeführte Weise (Seite 25

und 29), mit Jodoform, bzw. Rosolscharlach und Natriummethylat, erfolgt jedoch gut. Die Lösungen waren grün und wie der Pyridinocyanine aus den α-Methylpyridiumsalzen gegen Säuren äußerst empfindlich. Die Lösung des Heptacyanins zeigt ein Absorptionsmaximum bei ca. 880 mu, eine Zunahme gegenüber dem α-Heptacyanin um rund 25 mu, wie auch in der Chinoncyaninreihe die Farbstoffe aus Lepidiniumsalzen tieferfarbig sind als diejenigen aus Chinaldiniumsalzen. Demgegenüber erscheint es außerordentlich merkwürdig, daß bei den Pyrylocyaninen umgekehrte Verhältnisse herrschen, z. B. hat das α-Tricyanin das Absorptionsmaximum bei 810, das γ-Tricyanin bei 705 mu. Eine Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung steht noch aus.

Schließlich wurden noch einige unsymmetrische Cyanine auf folgende Weise dargestellt: Das Nitrosylchloridanlagerungsprodukt der E. Fischer'schen Base (23), das dem Isonitrosoperchlorat an Kondensationsfähigkeit überlegen ist, wurde mit dem 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz in Essigsäureanhydrid kondensiert. Dabei trat eine der Astragelbdarstellung (siehe Seite 29) analoge Reaktion ein:

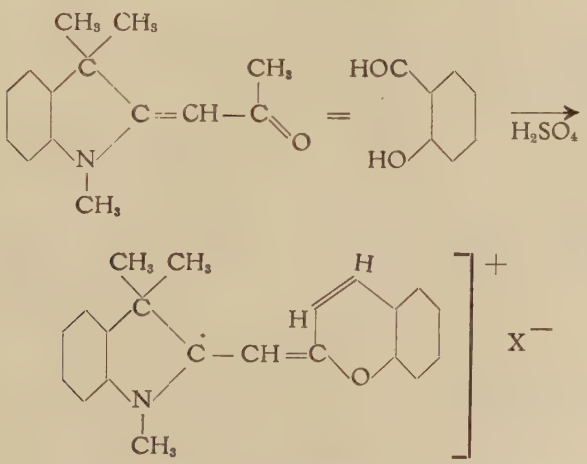


Es wurde ein violetter Farbstoff erhalten, dessen Sulfoacetat und Perchlorat gut kristallisierten. Seine Absorptionskurve zeigt 3 Maxima, die aber nicht sehr scharf sind, bei 555, 520 und 495 mu. Die Ausfärbung auf Seide ist violett. Auch mit dem Dianisylpyryliumsalz wurde die Bildung eines etwas blaustichiger violetten Farbstoffes beobachtet. Mit Anilin läßt sich der erstgenannte Farbstoff in ein Cyanin der Pyridinreihe überführen:



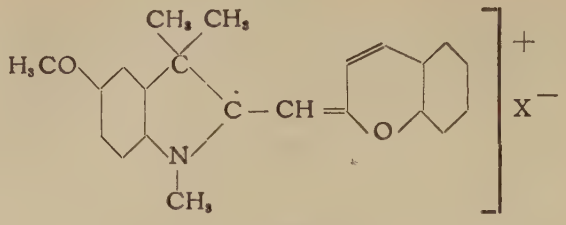
Dieser Farbstoff löst sich gelb in Alkohol und zeigt Absorptionsbanden bei 488 und 465 mu.

Eine weitere Reihe von unsymmetrischen Cyaninen wurde auf folgende Weise synthetisiert: Die von Wizinger und Coenen dargestellte acetylierte Fischer'sche Base (24) wurde mit Salizylaldehyd in konzentrierter Schwefelsäure kondensiert:

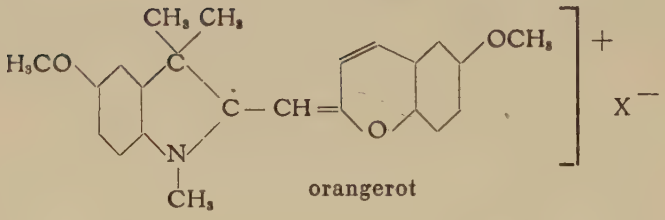


Diese Reaktion würde der Darstellung des Methylbenzopyryliumsalzes aus Aceton und Salizyaldehyd (siehe Seite 14) entsprechen. Der

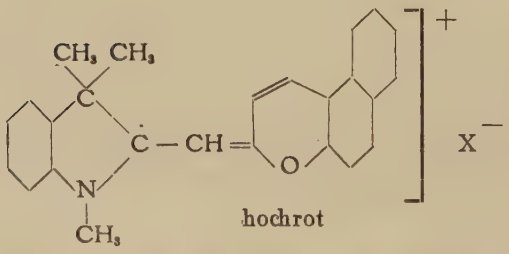
erhaltene Farbstoff kristallisiert in roten Nadeln, Lösung und Ausfärbung sind schön gelborange. Das Absorptionsmaximum liegt bei 500 mu. Auf dieselbe Weise wurden noch folgende Farbstoffe dargestellt:



orange

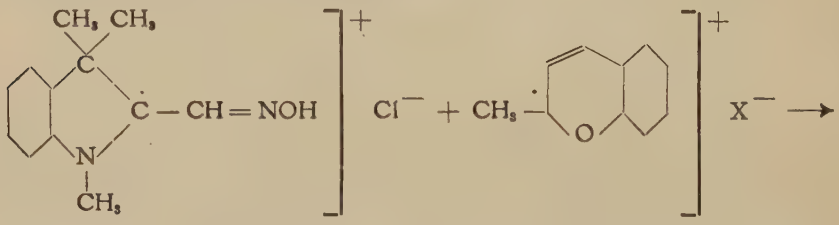


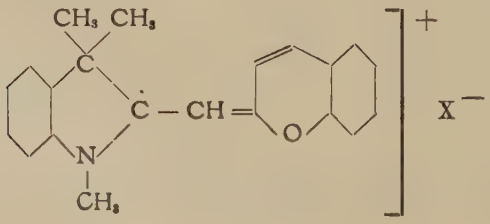
orangerot



hochrot

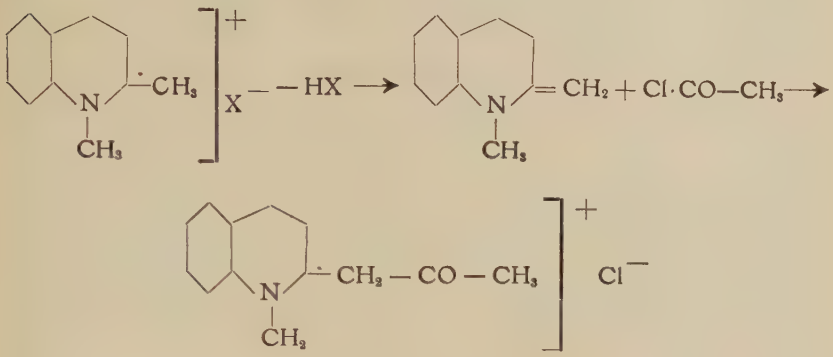
Eine Bestätigung der angenommenen Konstitution müßte durch die Synthese auf folgendem Weg erfolgen:



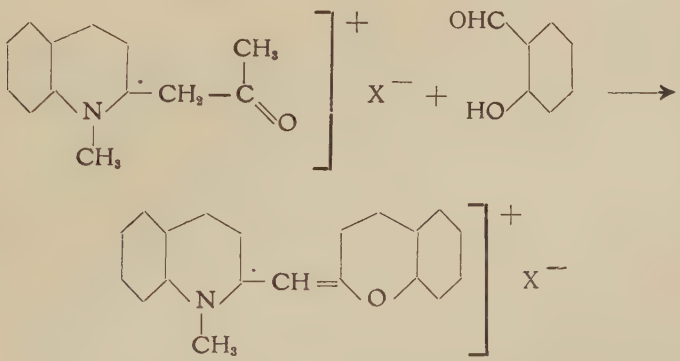


Wie ein Vorversuch ergab, ist dabei tatsächlich die Bildung eines orangegelben Farbstoffes zu beobachten, doch verläuft die Reaktion wegen der entstehenden Nebenprodukte, vor allem Ceracidin und Astraphloxin, sehr schlecht. Eine Trennung der Farbstoffe war nur durch die Kapillaranalyse zu erreichen.

Vom Chinaldiniumsalz ausgehend über das Acetyl-2-methylen-N-methyldihydrochinaldin, das folgendermaßen dargestellt wurde:



erhielten wir durch Kondensation mit Salizylaldehyd in konzentrierter Schwefelsäure einen gelben Farbstoff, dessen Bildung zu formulieren wäre:



Der Farbstoff kristallisierte in orangegelben Nadeln, Lösung und Ausfärbung waren rein gelb. Eine nähere Untersuchung soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterialien.

1. Salizylidenaceton.

Das Keton kann nach der Vorschrift von C. D. Harries Ber. 24, S. 3180, leicht durch Kondensation von Salizylaldehyd mit Aceton in verdünnter Natronlauge erhalten werden. Die Kondensationsdauer war etwas länger bemessen, nämlich 10 Tage statt 3 Tage. Wichtig ist, daß bei der Ausfällung des Produktes mit verdünnter Salzsäure in nur geringem Ueberschuß gearbeitet wird, weil andernfalls leicht eine Rotfärbung eintritt. Auch muß darauf geachtet werden, daß aller überschüssige Aldehyd durch die Wasserdampfdestillation entfernt wird. Zur Reinigung wird das Produkt einmal aus Benzol umkristallisiert und zeigt dann den angegebenen Schmelzpunkt von 139°.

2. 2-Methylbenzopyryliumsalz.

Arbeitet man nach der Vorschrift von Decker und Fellenberg Ann. 356, S. 299 in dem man Salizylidenaceton mit konzentrierter Salzsäure kocht, so wird hauptsächlich ein dunkelroter Farbstoff gebildet und beim fraktionierten Fällen des Filtrats mit Eisenchlorid-Salzsäure erhält man wiederum größere Mengen dunkelfarbiger Substanzen und erst ganz zum Schluß geringe Mengen des gesuchten Pyryliumsalzes. Auch nach der, von denselben Autoren Ann. 364, S. 22, angegebenen Darstellungsweise aus Salizylaldehyd und Aceton mit konzentrierter Salzsäure oder 70%iger Schwefelsäure sind die Ausbeuten nicht besser. Wie erhielten höchstens 5% der Theorie an etwas unreinem oder 2% an reinem Produkt. (Aehnlich schlechte Ausbeuten stellten C. G. Le Fevre, R. I. W. Le Fevre und I. Pearson J. Chem. Soc. 1934, S. 37, für die Darstellung des Benzopyryliumsalzes nach Decker und Fellenberg fest.) Es wurde deshalb eine verbesserte Methode ausgearbeitet: 10 gr staubtrockenes Salizylidenaceton werden in Portionen von 1 gr unter Schütteln in 60 ccm $POCl_3$ eingetragen. Die klare, braunrote Lösung wird bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung, etwa 20 Minuten, am Steigrohr auf dem Wasserbade erwärmt. Das überschüssige $POCl_3$ wird durch langsame Zugabe von 60 ccm konzentrierter Salzsäure zerstört. Schließlich verdünnt man mit 120 ccm halbkonzentrierter Salzsäure, läßt erkalten und filtriert vom gebildeten Farbstoff ab. Nun fällt man fraktioniert mit einer Lösung von $FeCl_3$ in halbconc. Salzsäure, bis die Fällung rein gelb geworden ist und gibt dann einen Ueberschuß der Eisenchloridlösung hinzu. Dieser Niederschlag wird abgesaugt, mit halbconc. Salzsäure gewaschen und sogleich im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute beträgt mindestens 50% der Theorie, in diesem Fall also 10 gr. Dieses Produkt kann aus halbconc. Salzsäure umkristal-

lisiert werden, doch treten dabei erhebliche Verluste auf. Die Eigenschaften des auf diese Weise dargestellten Benzopyryliumsalzes sind die in Literatur angegebenen. F. 118°.

3. ß-Oxnaphtylidenaceton.

15 g ß-Oxynaphtaldehyd werden in einer Mischung von 30 ccm Aceton und 30 ccm Methanol unter Erwärmen gelöst. Dazu gibt man unter Kühlung langsam 80 gr 10%ige Natronlauge und darauf 250 ccm Wasser hinzu. Nach 8tägigem Stehen wird die rote Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis sich alles abgeschieden hat. Dieser Niederschlag wird aus Methanol umgelöst, wobei man ein schwach gelbes Pulver erhält, dessen Schmelzpunkt bei etwa 230° liegt. Ein kristallisiertes Produkt wurde nicht erhalten, doch war das Rohprodukt gut zur Pyryliumsalzdarstellung brauchbar. R. Dikinson und I. M. Heilbron J. Chem. Soc. 1927, S. 14, beschreiben ebenfalls diese Kondensation, allerdings mit alkoholischem Kali, und finden neben einem Pulver, das mit unserem identisch sein dürfte, einen kristallisierten Körper, der das Kondensationsprodukt von 1 Mol ß-Oxnaphtaldehyd mit 2 Mol Aceton darstellt. Dieser Körper scheint sich bei den von uns gewählten Bedingungen nicht zu bilden.

4. 2-Methylnaphtopyryliumsalz.

Das ß-Oxynaphtylidenaceton wird, wie bei der Darstellung des Methylbenzopyryliumsalzes beschrieben, mit $POCl_3$ behandelt und als Eisenchloridsalz gefällt. Es kann ohne große Verluste aus halbkonzentrierter Salzsäure umkristallisiert werden und stellt dann hellgelbe Nadeln dar, die im Exsiccator getrocknet, gut haltbar sind. F. 153—154°. Aus Eisessig umkristallisiert nehmen die Kristalle auch bei raschem Arbeiten durch ein Zersetzungsprodukt eine grünliche Farbe an. (Siehe S. A. Miller und R. Robinson J. Chem. Soc. 1934, S. 1535.) Das Pyryliumsalz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigsäureanhydrid, unlöslich in Aether, Petroläther und Benzol. Elektrometrische Chlorbestimmung ergab 35,82% statt 36,11%.

4a. Kondensationsprodukte mit aromatischen Aldehyden.

Molekulare Mengen 2-Methylnaphtopyryliumsalz und Aldehyd werden in wenig Essigsäureanhydrid 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert der Farbstoff aus. Umkristallisiert wurde aus Essigsäureanhydrid:

Mit Anisaldehyd: Eisenchloridsalz: grüne Nadeln, in Alkohol, blau stichigrot mit hochroter Floureszenz, ebenso in conc. Schwefelsäure. F. 238°.

Mit Dimethylaminobenzaldehyd: olivgrüne Nadeln, in Alkohol blaugrün, in conc. Schwefelsäure orange mit zitronengelber Fluoreszenz. F. 215°.

Mit Diäthylaminobenzaldehyd: olivgrüne Nadeln, in Alkohol blaugrün, in conc. Schwefelsäure orange mit zitronengelber Fluoreszenz. F. 185°.

Das Pyryliumsalz selbst löst sich in conc. Schwefelsäure zitronengelb mit gelbgrüner Fluoreszenz.

5. 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat.

Dieses Pyryliumsalz wurde dargestellt nach W. Schneider Ber. 54, S. 2289; bei der Darstellung ist zu beachten, daß wirklich 100%ige

Schwefelsäure verwandt und die angegebenen oberen Temperatur-Grenzen von 80°, bzw. 50°, möglichst genau eingehalten werden. Die Ansätze wurden mit der 3fachen Menge durchgeführt. Aus Methanol umkristallisiert. F. 204°.

6. 2-Methyl-4,6-dianisylpyryliumsulfoazetat.

Die Darstellung erfolgte nach W. Schneider, Ber. 54, S. 1492 und 2292, aus frisch destilliertem Anisol, Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure unter Berücksichtigung der beim Diphenylpyryliumsalz gemachten Erfahrungen. F. 198°.

7. 2-Methyl-4,6-di-p-brompyryliumeisenchloridsalz.

Entsprechend der von W. Dilthey, J. pr. Ch. 94, S. 72, stammenden Vorschrift zur Darstellung von 2-Methylpyryliumsalzen wurde in kleinen Ansätzen p-Bromacetonphenon mit Essigsäureanhydrid und $FeCl_3$ kondensiert. Nach 48stündigem Stehen und Zugabe des gleichen Volumens Eisessig-Aether werden die gebildeten Kristalle abgesaugt. Das Eisenchloridsalz stellt braungelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 238 bis 239° (unter Zersetzung) dar. Löst man das Eisenchloridsalz in 25%iger Salzsäure bei 60° auf, so scheidet sich aus der filtrierten Lösung beim Erkalten das Chlorid in zitronengelben Nadeln ab. F. 153°.

8. Aethylidenacetophenon.

Zur Darstellung wurde das Verfahren von H. Staudinger und N. Kon, Ann. 384, S. 124, benutzt. Dabei wurde festgestellt, daß die Kondensation meist längere Zeit in Anspruch nahm, und die Ausbeuten sehr schwankend waren. Auch Kaliumcyanid als Kondensationsmittel führte zu keinen besseren Ergebnissen. Auch sorgfältige Reinigung der Ausgangsmaterialien brachte keine Verbesserung. Das schwach gelbliche Oel wurde im Vakuum destilliert. Kp. 122°/14 mm. (Andere Darstellungsweise bei E. P. Kohler, Am. Chem. J. 42, S. 393.)

9. 4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumsalz.

Dieses Pyryliumsalz wurde nach W. Schneider und A. Roß, Ber. 55, S. 2779, in kleinen Ansätzen, wegen der starken Selbsterwärmung, dargestellt aus Aethylidenacetophenon, Acetophenon, Essigsäureanhydrid und Eisenchlorid. Das Eisenchloridsalz wird in Wasser gelöst und durch rauchende Salzsäure in reinen Nädelchen wieder ausgefällt. F. 205°. Perchlorat F. 273°.

10. 4-Methyl-2-phenyl-6-anisylpyryliumsalz.

Nimmt man anstelle von Acetophenon das p-Methoxyacetophenon zu der eben beschriebenen Kondensation, so erhält man das einseitig methoxylierte Pyryliumsalz. Die Lösungen fluoreszieren intensiv gelbgrün. Die Reinigung erfolgt wie beschrieben. Das Eisenchloridsalz hat den Schmelzpunkt 203°, das Perchlorat 242—244° unter Zersetzung.

11. Crotonylanisol.

Stellt man das Aethyliden-methoxacetophenon nach der Vorschrift von c. Auwers, Ann. 439, S. 150, aus Anisol, Crotonylchlorid (Kp.

31°/20 mm) und Aluminiumchlorid dar, so erhält man in guter Ausbeute neben etwas Anisol und Crotonsäure das gewünschte Produkt. Kp. 160°/13 mm. Daneben entsteht eine kleine Menge eines Körpers, der in Wasser gelöst bleibt, und den man durch Zugabe von Ueberchlorsäure ausfällen kann. Dieses Nebenprodukt ist möglicherweise ein Pyryliumsalz. Die wässrige Lösung fluoresziert intensiv gelbgrün. Mit Dimethylaminobenzaldehyd in Essigsäureanhydrid kondensiert erhält man eine blaugrüne Lösung, was auf eine α- oder γ-stände Methylgruppe deutet. Die Hauptabsorption dieser Lösung liegt bei ca. 660 mu, dort ist auch das Maximum des Kondensationsproduktes aus Dimethylaminobenzaldehyd und 4-Methyl-2,6-dianisylpyryliumsalz; möglicherweise ist also das salzartige Nebenprodukt das 4-Methyldianisylpyryliumsalz. Das Perchlorat hat den Schmelzpunkt von 250°. Das 4-Methyldianisylpyryliumperchlorat schmilzt bei 236°. Mischschmelzpunkt 230°.

12. 4-Methyl-2,6-dianisylpyryliumsalz.

6 gr Crotonylanisol und 5 gr p-Methoxacetophenon werden in 30 gr Essigsäureanhydrid gelöst und mit 10 gr sublimiertem Eisenchlorid versetzt. Die Reaktion setzt unter Selbsterwärmung ein. Nach zweitätigem Stehen wird abfiltriert, der Rückstand in Wasser gelöst und mit rauchender Salzsäure das Eisenchloridsalz wieder ausgefällt. Man erhält ein orangerotes Kristallpulver, das sich in Wasser sehr leicht mit orangegelber Farbe und äußerst intensiv gelbgrüner Fluoreszenz löst. Das Eisenchloridsalz schmilzt bei 210—211°, das Perchlorat bei 236°.

13. 2-Methyl-4,6-diphenyl-N-phenylpyridiniumperchlorat.

50 gr 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat werden in 100 ccm Methanol heiß gelöst. Zu der kochenden Lösung werden durch den Rückflußkühler innerhalb einer halben Stunde 18 gr frisch destilliertes Anilin gegeben. Nach 12stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird die Flüssigkeit in 300 ccm siedendes Wasser, dem 10ccm conc. HCl zugesetzt waren, eingegossen. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und die im Filtrat enthaltene Pyridiniumverbindung mit 20%iger Ueberchlorsäure gefällt. Nach einigem Stehen wird abfiltriert und der pulvrige Niederschlag aus Methanol umkristallisiert. Man erhält so schwach gelbstichige Nadeln, die bei 228° schmelzen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 75%.

Die Darstellungsweise läßt sich ziemlich stark variieren, siehe z. B. Diels und Alder, Ber. 60, S. 716, doch gibt das angeführte Verfahren mühelos gute Ausbeuten an reinem Produkt.

14. 2-Methyl-4,6-dianisylpyridiniumperchlorat.

Dieses Salz wurde entsprechend durch Umsatz vom Methyldianisylpyryliumsalz mit Anilin gewonnen. Es stellt farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 192° dar.

15. 2-Methyl-4,6-diphenyl-N-phenetylpyrydiniumperchlorat.

Dargestellt aus dem entsprechenden Pyryliumsalz mit Phenetidin. Schmelzpunkt 188°, farblose Nadeln.

16. 2-Methyl-4,6-diphenyl-N-p-nitrophenylpyrydinium ClO_4.

Der Umsatz mit p-Nitranilin erfolgt schwerer, es wurde deshalb bei erhöhter Temperatur in Amylalkohol umgesetzt. Nach 20stündigem Erwärmen wird die Flüssigkeit in Methanol gegossen und daraus das Py-

rydiniumsalz mit Ueberchlorsäure gefällt. Schmelzpunkt 247—248°, schwach gelbliche Nadeln.

17. 4-Methyl-2,6-diphenyl-pyridiniumperchlorat.

Aus dem 4-Methyl-diphenylpyryliumeisenchloridsalz wird durch Umsatz mit Anilin, wie in den vorausgehenden Fällen, das Pyridiniumperchlorat dargestellt. Es ist in Methanol leichter löslich als sein Isomeres und wird deshalb aus wenig Alkohol umkristallisiert. Ganz schwach gelbstiche Nadeln vom Schmelzpunkt 230—231°. Der Mischschmelzpunkt mit dem isomeren 2-Methylpyridiniumperchlorat (F. 228°) war 199—201°, also eine Erniedrigung um ca. 30°. Es ist leicht löslich in Pyridin, löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

18. Cumarin.

Die Perkinsche Synthese ergibt glatt das Cumarin aus Salizyldehyd und Essigsäureanhydrid-Natriumacetat. F. 67°.

19. Flavanon.

o-Oxybenzalcetophenon, dargestellt nach W. Feuerstein und v. Kostanecki, Ber. 31, S. 715, aus o-Oxyacetophenon und Benzaldehyd, wurde durch Einwirkung von verdünnten Alkali zum Flavanon ringgeschlossen. Diese Methode, die von A. Löwenbein Ber. 57, S. 1515, stammt, erwies sich als die einfachste. Aus Alkohol umkristallisiert, schmelzen die farblosen Kristalle bei 75—76°.

20. Flavon.

Nach der letztgenannten Vorschrift von A. Löwenbein kann das Flavanon leicht zum Flavon dehydriert werden, indem man das Flavanon in benzolischer Lösung mit PCl_5 erwärmt. Dabei wird HCl abgespalten, eine gelbe Verbindung, die aus Flavondichlorid und PCl_5 besteht, scheidet sich aus und nach der Zersetzung mit Alkohol erhält man glatt das Flavon. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol stellt dieses feine farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 97° dar.

21. Diphenyl-α-pyron (Diphenylcumalin).

Nach F. Feist, Ber. 58, 2313, und nach F. Arndt und B. Eistert, Ber. 58, S. 2318, läßt man gleiche Mengen Benzoylessigester und konzentrierte Schwefelsäure einige Wochen lang aufeinander einwirken. Die erhaltene zähe, tiefgrüne Masse wird auf Eis gegossen, wobei die gelblichen Kristalle des Pyrons erscheinen. Aus Methanol umkristallisiert erhält man schwach gelbliche Blättchen, die bei 138° schmelzen. Auf diese Weise können leicht in einem Ansatz größere Mengen des Pyrons dargestellt werden.

22. Propargylaldehydacetal.

Die Darstellung erfolgt nach L. Claisen, Ber. 29, S. 2933 und Ber. 31, S. 1051, ausgehend vom Acrolein. An dieses wird zunächst Brom angelagert, dann wird die Aldehydgruppe durch Umsatz mit Orthoameisenester acetalisiert (Oel. Kp. 127—129°/22 mm) und schließlich mit alkoholischer Kalilauge unter Bromwasserstoffabspaltung das Progargylacetal erhalten. Das farblose Oel siedet bei 140°, wird aber besser unter ver-

mindertem Druck destilliert, es geht unter 14 mm Druck bei 85—95° über.

23. Salzsaures Salz des Dianilids des Malondialdehyds.

1 Mol Propargylacetal werden mit 2 Mol salzsaurem Anilin in 50%igem Methanol kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung färbt sich schnell gelb und beim Erkalten kristallisiert das salzsaure Dianilid in gelben Nadeln aus. F. 188°.

24. Dinitrophenylpyridiniumchlorid.

Nach Th. Zinke, Ann. 333, S. 296, werden 1 Mol Dinitrochlorbenzol mit einem Ueberschuß von Pyridin (ca. 2 Mol) in der dreifachen Menge Aethanol kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Das entstandene Pyridiniumsalz kristallisiert beim Erkalten aus und wird einmal aus Alkohol umkristallisiert. F. 200°. Große farblose Kristalle. Die Darstellung ist ähnlich beschrieben bei Vongerichten, Ber. 32, S. 2571, und bei Gail, Dissertation Marburg, 1899.

25. Rosolscharlach.

10 gr Dinitrophenylpyridiniumchlorid werden in 20 ccm Methanol mit 10 gr frisch destilliertem Monomethylanilin 3—4 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt. Die tiefrote Lösung wird dann in 500 ccm Wasser, dem 20ccm konz. HCl zugesetzt sind, eingegossen. Der Niederschlag besteht aus dem Rosolscharlach und Dinitranilin; er wird in 500 ccm siedendes Wasser eingetragen, worin sich nur der Farbstoff löst. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich nach Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure der Farbstoff beim Erkalten in roten Nadeln ab. Er wird aus heißem Aceton umkristallisiert.

26. Phenylmethylaminopentadinal.

Der Rosolscharlach wird in der 5fachen Menge Methanol gelöst und mit der 6fachen Menge einer 20%igen Sodalösung versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade verschwindet die rote Farbe der Lösung, es scheiden sich gelbe Oeltröpfchen ab und ein starker Geruch nach Methylanilin tritt auf. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und neutralisiert mit Essigsäure. Es scheidet sich langsam ein flockiger Niederschlag ab. Nach einiger Zeit wird abgesaugt und der Aldehyd aus Ligroin umkristallisiert. F. 78° (unter Zersetzung). Die Ausbeute hängt vom richtigen Neutralisieren ab, doch wurde die von Zinke angegebene Ausbeute nie erreicht. Die Darstellungsweise der beiden letzten Produkte ist von Th. Zinke, Ann. 338, S. 121 und 127, beschrieben.

27. Hydrobromid des Dianilids des Brommalondialdehyds. („Dianilid der Mucobromsäure").

Die Darstellung erfolgte nach W. Dieckmann und L. Platz, Ber. 37, S. 4645, und nach H. Simonis, Ber. 34, S. 509. 20 gr Mucobromsäure werden in 80 ccm Methanol gelöst und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler tropfenweise mit einer Mischung von 20 gr destilliertem Anilin und 30 ccm Methanol versetzt. Die Lösung siedet stark unter CO_2-Entwicklung auf und wird braungelb. Ist alles Anilin zugegeben so erhitzt man noch etwa 10 Minuten, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, und läßt dann erkalten. Die abgeschiedenen goldgelben Kristalle wer-

den aus Alkohol umkristallisiert. F. 211° unter Zersetzung. Aus der Mutterlauge kann durch Wasserzusatz noch eine geringe Menge erhalten werden.

28. 3-Phenylamino-2-brompropenal.

Aus dem „Dianilid der Mucobromsäure" kann der Aldehyd auf folgende einfache Weise in sehr guter Ausbeute erhalten werden: In 1,5 L. siedendes Wasser werden langsam 25 gr des Dianilids eingetragen. Wenn sich alles gelöst hat, kocht man noch einige Minuten und läßt dann erkalten. Alsbald scheiden sich fast farblose Kristalle des Monoanilids ab. Nach längerem Stehen wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Lange Nadeln vom Schmelzpunkt 164°. (Beattie, Heilbron, Irving, J. Chem. Soc. 1932, S. 264, finden ebenfalls 164°, während Dieckmann und Platz, Ber. 37, S. 4645, 184° angeben.)

29. Nitrosylchloryd-1,3,3,Trimethyl-2-methylenindolenin.

26 gr Trimethylmethylenindolenin (kurz vorher im Vakuum destilliert) werden mit 100 ccm Toluol gemischt und unter starkem Rühren und Eis-Kochsalz-Kühlung mit einer ebenfalls stark gekühlten Mischung von 10 gr Nitrosylchlorid und 25 ccm Toluol versetzt. Es scheidet sich sofort ein hellbräunliches Pulver ab, das abgesaugt wird. Zur Reinigung zerreibt man es mit Benzol, filtriert und trocknet im Vakuumexsiccator. Die Ausbeute ist quantitativ. Dieses Rohprodukt kann gut zu den Umsetzungen verwandt werden. Man kann es auch aus ganz wenig warmen Methanol umkristallisieren, wobei längeres Erwärmen unbedingt zu vermeiden ist. Es stellt silberglänzende etwas hygroskopische Blättchen dar. Da im Schmelzpunkt starke Zersetzung eintritt, ist die Schmelztemperatur von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig. Bei schnellem Anheizen des Bestimmungsapparates liegt der Schmelzpunkt bei 196 bis 197°. Aus der Mutterlauge kann man den Rest des Salzes durch Aetherzusatz abscheiden. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigsäureanhydrid, kaum löslich in Benzol, unlöslich in Aether. Im E. P. 359 753, Centralblatt 1932, S. 1007, wird eine ganz ähnliche Darstellungsweise angegeben. Das aus Wasser durch Salzzusatz-ausgefällte Produkt schmilzt bei 195°. Aus der alkoholischen Lösung durch Ueberchlorsäure wird das Perchlorat gefällt, das auch nach Kuhn, Winterstein und Balser Ber. 63, S. 3176, durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die Base und Ausfällen mit Ueberchlorsäure, erhalten werden kann. Eine Mischprobe zeigte keine Depression des Schmelzpunkts (215°).

30. Nitrosylchlorid-2-Methylen-N,4,6-Triphenyldihydropyridin.

5 gr 2-Methyl-N,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat werden in 10 ccm Methanol und 75 ccm Toluol aufgeschlämmt und mit 10 ccm 50%iger KOH geschüttelt. Die Benzolschicht wird abgehoben und der Rückstand 2 mal mit je 25 ccm Toluol ausgeschüttelt. Die gelbrote Toluollösung wird 1 Stunde mit etwas festem KOH getrocknet. Dann wird wie beim vorhergehenden Produkt beschrieben in Eiskochsalzkühlung mit 1 gr Nitrosylchlorid in 25ccm Toluol versetzt. Es fällt sofort ein schwach gelblicher Niederschlag aus, der abgesaugt und aus wenig Methanol umkristallisiert wird. Man erhält weiße Nadeln, die bei 247—248° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse ergab:

Einwage	H_2O	CO_2	%H	%C
3,960 mg	1,705 mg	10,465 mg	4,84	72,07
3,655 mg	1,588 mg	9,650 mg	4,86	72,01
Ber. für $C_{24}H_{19}N_2OCl$:			4,95	74,49

31. 2-Acetylmethylen-trimethylindolenin.

Nach Coenen, Diss. Bonn 1935, werden 2 Mol Fischerscher Base mit 1 Mol Acetylchlorid in Benzollösung umgesetzt, wobei sich der gesuchte Körper in der Benzolschicht bildet. Nach dem Abdampfen des Benzols wird das rohe kristallene Produkt aus Ligroin umkristallisiert. Er bildet farblose Nadeln, die bei 98° schmelzen.

32. 2-Acetylmethylen-trimethyl-p-methoxyindolenin.

Dieser Körper wird auf dieselbe Weise dargestellt: 40 Methoxy- Fischersche Base (frisch destilliert: Kp. 158/18 mm) werden mit 120 gr Toluol gemischt und mit 9 gr Acetylchlorid versetzt. Die Reaktion setzt unter Erwärmen und Abscheidung des Hydrochlorids der Base ein. Man erwärmt noch 10 Minuten auf dem Wasserbade, filtriert nach dem Erkalten ab und spült mit trockenem Benzol nach. Das Filtrat wird auf 50 ccm eingedampft, heiß filtriert und zur Kristallisation gestellt. Die mit etwas Farbstoff verunreinigten Kristalle werden aus Aceton-Wasser umkristallisiert. Man erhält schwach gelblich gefärbte Prismen. F. 129,5 bis 130°. Ausbeute 18,5 gr. Leicht löslich in Aceton, heißem Alkohol und Benzol.

33. 2-Acetylmethylen-N-methyldihydrochinolin.

27 gr Chinaldin-dimethylsalfut werden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 60 ccm 2n-Natronlauge versetzt. Das entstandene 2-Methylen-N-methyldihydrochinaldin wird mit 100 ccm Toluol ausgeschüttet und nach dem Abtrennen im Scheidetrichter mit etwas festem Aetznatron getrocknet. Diese Toluollösung wird dann mit 10 gr frisch destilliertem Acetylchlorid versetzt. Die Reaktion setzt unter Erwärmung und Abscheidung von N-methylchinaldiniumchlorid ein. Nun gibt man eine Lösung von 20 gr Natriumacetat in 10 gr Wasser hinzu, schüttelt gut durch und trennt die Toluolschicht ab. Diese wird zur Trockene verdampft, der Rückstand in 50%igem Methanol warm gelöst, die Lösung filtriert und zur Kristallisation gestellt. Man erhält schwach gelbe Nadeln, die nach nochmaligem Umkristallisieren bei 142—143° schmelzen.

Farbstoffe.

34. Di-benzopyrylo-2,2'-monocyanin.

3 gr Cumarin werden in 20 ccm $POCl_3$ gelöst, die Lösung mit 3 gr PCl_5 versetzt und 10 Minuten zum Sieden erhitzt, wobei sich ein gelber kristalliner Körper abscheidet. Nun gibt man langsam eine Lösung von 5 gr 2-Methylbenzopyryliumsalz in 15 ccm $POCl_3$ hinzu. Die Reaktion setzt unter Rotfärbung und Salzsäureentwicklung ein und wird durch 20 Minuten langes Sieden zu Ende geführt. Dann gießt man die Flüssigkeit in 500 ccm Wasser, zerstört das $POCl_3$ durch kurzes Erwärmen, und filtriert ab. Der Rückstand wird 3 mal mit je 100 ccm Wasser kurz ausgekocht, wobei der Farbstoff mit roter Farbe in Lösung geht. Die filtrierten Lösungen werden noch heiß mit rauchender Salzsäure versetzt, worauf nach dem Erkalten das Chlorid zum Teil kristallin ausfällt. Dieses wird zur Reinigung in wenig warmem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und daraus durch Zugabe von rauchender Salzsäure in grünglänzenden Kristallen abgeschieden. Diese Reinigung wird noch 2 mal wiederholt. Schmelzpunkt 126°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton,

Eisessig, Chloroform und Nitrobenzol mit rein roter Farbe, löslich in Pyridin erst rot, dann gelbbraun, ebenso in Anilin erst rot, dann gelborange. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz schwach gelborange. In Methanol liegen die Absorptionsmaxima bei 544, 506, 474 mu. Die Ausfärbungen auf Seide und Wolle sind carminrot, werden aber nach einiger Zeit schmutzigrot, dagegen sind die Ausfärbungen auf tann. Baumwolle blaustichig rot und beständig.

Das Perchlorat erhält man aus der alkoholischen Lösung durch Zugabe von Ueberchlorsäure, es wird aus Eisessig umkristallisiert und bildet dann violettglänzende Kristallnadeln, die büschelförmig gruppiert sind. Schmelzpunkt 227—228°. Analyse:

Einwage	H_2O	CO_2	%H	%C
3,075 mg	1,060 mg	6,891 mg	3,86	61,12
3,600 mg	1,210 mg	8,127 mg	3,76	61,57
Berechnet für $C_{19}H_{13}O_6Cl$			3,54	61,53

35. Naphtopyrylo-2-benzopyrylo-2'-monocyanin.

Dieser Farbstoff wurde genau auf dieselbe Weise dargestellt wie der vorhergehende, nur daß statt des Benzopyryliumsalzes das 2-Methylnaphtopyryliumeisenchloridsalz verwandt wurde. Man erhält kleine gelbgrün glänzende Kristalle Schmelzpunkt 148—149°, die sich in den erwähnten Lösungsmitteln mit rotvioletter Farbe lösen. Die Absorptionsmaxima liegen bei 582, 537, 498 mu in alkoholischer Lösung. Die elektrometrische Chlorbestimmung ergab:

Einwage 0,05148 mg, n/10 AgCl-lösung 1,425 ccm ergibt 9,81 Cl; ber. für $C_{23}H_{15}O_2Cl$ 9,89 % Cl.

36. Di-benzopyrylo-2,2'-tricyanin.

2 gr 2-Methylbenzopyryliumeisenchloridsalz werden mit 2 ccm Orthoameisensäureester in 10 ccm Essigsäureanhydrid 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit violettblau färbt. Nun kocht man kurz mit der doppelten Menge Wasser auf und filtriert. Der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht bis nichts mehr mit blauer Farbe in Lösung geht. In die vereinigten Filtrate leitet man Salzsäuregas ein, worauf nach einigem Stehen kleine grünglänzende Kriställchen abgeschieden werden. Diese werden abgesaugt, wieder in Wasser gelöst und erneut mit Salzsäure ausgefällt. Da das in reichlicher Menge mitentstandene Ceracidin den blauen Farbstoff hartnäckig begleitet, muß die Reinigung mehrmals wiederholt werden. Die Ausbeuten werden dadurch recht klein. In größeren Ansätzen zu arbeiten empfiehlt sich nicht. Der erhaltene Farbstoff löst sich mit blauer Farbe in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig ziemlich leicht. F. 140°. Die Absorptionsbanden in alkoholischer Lösung sind 676, 649, 622 und 596 mu, sie zeichnen sich durch auffallende Schärfe aus. Die Ausfärbungen auf Seide sind rein blau, aber wenig haltbar, auf tann. Baumwolle etwas grünstichiger blau. Die Analyse ergab:

Einwage	4,020 mg	H_2O 1,505 mg	CO_2 8,222 mg	4,19%H	55,78%C
	5,295 mg	1,885 mg	10,825 mg	3,98%H	55,76%C
Einwage	26,87 mg	Fe_2O_3 4,13 mg	AgCllös. 1,722 ccm	10,88 %Fe und 22,72 %Cl.	
Ber. für $C_{21}H_{15}O_2FeCl_3$		54,63 %C	3,28 %H	12,11%Fe	23,06 %Cl.

37. Di-naphtopyrylo-2,2'-tricyanin.

Dieser Farbstoff wurde aus dem 2-Methylnaphtopyryliumeisensalz

durch Kondensation mit Orthoameisensäureester in Essigsäureanhydrid erhalten. Seine Reindarstellung begegnet ähnlichen Schwierigkeiten wie die des Benzotricyanins. Der Farbstoff kristallisiert in kleinen metallglänzenden Nädelchen, die sich mit grüner Farbe in Wasser, Alkohol und Aceton gut lösen. Die Absorptionsmaxima liegen bei 725 und 680 mu in alkoholischer Lösung. Die Analyse wurde in Anbetracht der erhaltenen geringen Mengen noch nicht durchgeführt.

38. 4,6,4',6'-Tetraphenylpyrylo-2,2'-monocyanin.

1 gr Diphenyl-α-pyron wird in 20 cc $POCl_3$ gelöst, mit 4 gr PCl_5 versetzt und 10 Minuten lang gekocht. Dazu gibt man portionsweise eine Lösung von 1,5 gr 2-Methyl-diphenylpyryliumsulfoacetat in 10 ccm $POCl_3$ und erhält die Lösung eine Stunde lang am Sieden. Die dunkelblaue Lösung versetzt man nun mit 20 ccm Eisessig und zerstört die Phosphoroxychloride mit 50 ccm Methanol. Durch Eingießen in Wasser und Fällen des blauen Farbstoffs mit Natriumperchlorat erhält man ein dunkelblaues Pulver, dessen Lösung in 50%igem Alkohol nach einigem Stehen metallglänzende, dunkle Kristalle abscheidet. F. 253°. Der Farbstoff ist gut löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigsäureanhydrid mit rein blauer Farbe. Die alkoholische Lösung zeigt Absorptionsmaxima bei 663, 606, 557 mu. Die Analyse weist auf ein Mol Kristallwasser:

Einwage	4,265 mg	H_2O 1,592 mg	CO_2 10,813 mg	4,18%H	69,14%C
	3,980 mg	1,482 mg	10,080 mg	4,17%H	69,07%C
Ber. für	$C_{35}H_{27}O_7Cl$.			4,57%H	70,62%C

Ein anderer Darstellungsversuch war folgender: 2 Mol des Pyryliumsulfoacetats werden in der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid gelöst und bei Siedetemperatur langsam mit 1 Mol Amylnitrit versetzt. Es entsteht eine blaugrüne Lösung, deren Absorptionspektrum andere Banden, als die des Monocyanins zeigt. Eine Reindarstellung des Farbstoffs gelang nicht.

39. 4,6-Diphenyl-6'-phenyl-2',3'-benzo-pyrylo-2-4'-monocyanin.

2 gr Flavanon werden mit 6 gr PCl_5 in 40 ccm $POCl_3$ erhitzt, bis die HCl-Entwicklung aufgehört hat. Anstatt des Flavon auf diese Weise in der Reaktionsflüssigkeit darzustellen, kann man auch sofort Flavon verwenden, und benötigt dann nur etwa die halbe Menge PCl_5. Zu der bereiteten Lösung gibt man portionsweise 3,5 gr 2-Methyl-diphenylpyryliumsulfoacetat zu, wobei wiederum starke HCl-Entwicklung eintritt. Man erhitzt eine halbe Stunde zum Sieden, gießt dann in Wasser und filtriert nach dem Erkalten den Rückstand ab. Dieser wird in Methanol gelöst und daraus der Farbstoff mit Natriumperchloratlösung gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man dunkelblaue Kristalle. F. 268—270° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig mit blauer Farbe. Etwas löslich in Wasser. Absorptionsmaxima in Alkohol bei 607 und 565 mu. Auf Seide zieht der Farbstoff in rein blauem Ton auf. Die Analyse ergab:

Einwage	4,630 mg	H_2O 1,740 mg	CO_2 12,160 mg	4,20%H	71,63%C
Ber. für	$C_{33}H_{23}O_6Cl$			4,21%H	71,92%C.

40. 4,6-Diphenyl-6'-5'-benzo-pyrylo-2-2'-monocyanin.

1 Mol Cumarin wird in der 5fachen Menge $POCl_3$ gelöst. In die Lösung trägt man 2 Mol PCl_5 ein und erwärmt zum schwachen Sieden, bis

die HCl-Entwicklung aufgehört hat. Nun gibt man in kleinen Anteilen 1 Mol 2-Methyldiphenylpyryliumsalz hinzu und hält noch etwa 30 Minuten am Sieden. Die violette Lösung wird in die 10fache Menge Wasser gegeben, wodurch das $POCl_3$ zerstört wird. Nach dem Erkalten filtriert man ab und kocht den Rückstand mehrmals mit Wasser aus, und fällt den Farbstoff dann mit konzentrierter Salzsäure. Dieser bildete aus Methanol umkristallisiert dunkle Kristalle, F. 197—198°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, löslich in Wasser. Absorptionsmaxima der alkolischen Lösung: 576, 530, 489 mu. Die Ausfärbung auf Seide ist violett mit hochroter Fluoreszenz. Die elektrometrische Chlorbestimmung ergab:

Einwage	0,06760 gr	n/10 AgCl-Lösung	1,581 ccm	8,29 %Cl
	0,03470 gr		0,840 ccm	8,40 %Cl
Berechnet für $C_{27}H_{19}O_2Cl$				8,63 %Cl

41. 4,6,4',6'-Tetraphenyl-pyrylo-tricyanin.

1 Mol 2-Methyldiphenylpyryliumsulfoacetat wird in der doppelten Menge Essigsäureanhydrid gelöst und mit 2 Mol Orthoameisensäureester versetzt. Man erhitzt die Lösung 3 Minuten lang zum Sieden, gibt dann die doppelte Menge Eisessig hinzu, filtriert und fällt bei guter Kühlung mit einer Mischung von 70%iger $HClO_4$ und Methanol das Perchlorat als kleine violettglänzende Nädelchen. Aus Methanol umkristallisiert erhält man lange, dünne blauglänzende Nadeln. F. 171—172°. Löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig und Essigsäureanhydrid, unlöslich in Aether und Benzol. Die Lösungen sind gelbstichig grün, in Eisessig liegt das Absorptionsmaximum bei 810 mu. Die Analyse deutet auf ein Mol Kristallalkohol hin:

Einwage	4,170 mg	H_2O 1,855 mg	CO_2 10,935 mg	4,98 %H	71,52 %C
	3,702 mg	1,653 mg	9,710 mg	5,00 %H	71,53 %C
Ber. für $C_{37}H_{27}O_6Cl+CH_3OH$				4,92 %H	71,84 %C

Das Sulfoacetat kann gewonnen werden, indem das Reaktionsgemisch mit Aether-Methanol versetzt wird. Nach längerem Stehen erscheinen kleine Nadeln von blaugrüner Farbe. F. 210°.

42. 4,6,4',6'-Tetraanisyl-pyrylo-tricyanin.

2 gr 2-Methyl-dianisyliumsulfoacetat werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und in der Siedehitze mit 1 gr Orthoameisenester versetzt. Nach etwa 3 Minuten ist die Lösung tief dunkelgrün. Nun kühlt man stark ab, wobei sich rotviolett glänzende Kristalle abscheiden. Diese werden abgesaugt, mit Methanol kurz gekocht und wieder filtriert. Umkristallisiert wird aus Essigsäureanhydrid. Schmelzpunkt des Sulfoacetats 223—225°. Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigsäureanhydrid mit gelbgrüner Farbe. Absorptionsmaximum der Eisessiglösung bei 843 mu.

43. 4,6,4',6'-Tetra-p-brom-phenyl-pyrylo-tricyanin.

1 gr 2-Methyl-di-p-brom-phenylpyryliumeisenchloridsalz wird in 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 1 ccm Orthoameisensäureäthylester 5 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten sich abscheidenden Kristalle werden aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Man erhält grüne Nadeln vom Schmelzpunkt 188°. Sie sind löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigsäureanhydrid. Absorptionsmaximum der Eisessiglösung 805, 720, 675 mu. Die Analyse ergab:

Einwage 3,325 mg	H_2O 0,820	CO_2 5,340 mg	2,76 %H	43,80 %C
4,885 mg	1,160 mg	7,815 mg	2,66 %H	43,63 %C.
Ber. für $C_{37}H_{23}O_2C_{14}Br_4Fe$			2,28 %H	43,68 %C.
Verbrennungsrückstand (Fe_2O_3)	0,255 mg		5,37 %Fe	
	0,390 mg		5,58 %Fe	
Ber. für obige Formel:			5,49 %Fe.	

44. Versuche zur Darstellung des Tetraphenylpyrylopentacyanins.

2 Mol 2-Methyldiphenylpyryliumsulfoacetat werden in Essigsäureanhydrid gelöst und in der Siedehitze mit 1 Mol Propargylacetal versetzt. Die Lösung färbt sich sogleich braunoliv und beim Abkühlen und Zusatz von Aether-Methanol scheidet sich ein gelbrotes Pulver ab, das nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Die übrigbleibende Lösung ist grünstichig und zeigt im Spektroskop Absorption des äußersten Rot, Absorptionsmessung im Ultrarot ergab ein undeutliches Maximum bei etwa 900—910 mu. Infolge der geringen Menge des in dieser Lösung vorhandenen Farbstoffes war eine Darstellung aussichtslos. Ein anderer Versuch mit dem Hydrochlorid des Dianilids des Malondialdehyds in Essigsäureanhydrid ergab einen rotvioletten Farbstoff, der sich beim Umkristallisieren schnell zersetzte, aber keine Spur eines im Ultrarot absorbierenden Körpers. Nun wurde das Anilid des Brommalondialdehyds (aus dem „Dianilid" der Mucobromsäure) mit dem Pyryliumsalz kondensiert. Es wurde ein sehr zersetzlicher blauer Farbstoff erhalten, aber wiederum kein Pentacyanin gebildet. Wenn statt des Diphenyl- das Dianisyl-Pyryliumsalz angewandt wurde, entstanden entsprechende Farbstoffe, aber ebenfalls kein Pentacyanin.

45. Versuche zur Darstellung des Tetraphenylpyryloheptacyanins.

4 gr 2-Methyldiphenylpyryliumsulfoacetat werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 3 gr Rosolscharlach in 5 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Man kocht 5 Minuten, wobei die Lösung violett wird, und gibt nach dem Erkalten ein gleiches Volumen Aether-Methanol hinzu. Die nach einigem Stehen sich abscheidenden Kristalle werden abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Dunkle, grünschimmernde Kristalle, F. 176°. Leicht löslich in Alkohol mit blauvioletter Farbe, in Pyridin erst blau, dann gelbbraun. Das Absorptionsspektrum in Methanol zeigt ein sehr breites, symmetrisches Band, mit einem undeutlichen Maximum bei 573 mu. Die Analyse ergab, daß, wie schon aus der Absorptionskurve zu erwarten war, kein Heptacyanin vorliegt, sondern wahrscheinlich das Kondensationsprodukt von je 1 Mol Pyryliumsalz und Rosolscharlach.

Einwage 3,220 mg	H_2O 1,525 mg	CO_2 7,920 mg	5,30 %H	67,08 %C
2,970 mg	1,360 mg	7,340 mg	5,12 %H	67,40 %C
Ber. für $C_{31}H_{27}O_6NS+CH_3OH$			5,45 %H	66,98 %C.

Aus dem 2-Methyldianisylpyryliumsulfoacetat wurde auf dieselbe Weise, ebenfalls in guter Ausbeute ein entsprechender Farbstoff erhalten. Dunkle Kristalle mit grünem Oberflächenglanz, F. 193°. Lösungsfarbe in Methanol dunkelrot, in Pyridin grün. In konz. Schwefelsäure orange. Das Absorptionsmaximum liegt etwa bei 561 mu, die Bande ist sehr breit. Auch das violette Ende wird absorbiert. Die Analyse ergab:

Einwage 5,002 mg	H_2O 2,240 mg	CO_2 11,710 mg	5,01 %H	63,85%C.
Einwage 3,126 mg	N_2 0,069 ccm	2,53 %N.		
Ber. für $C_{33}H_{31}O_8NS+CH_3OH$	2,21 %N	5,57 %H	64,42 %C.	

Eine Reihe weiterer Darstellungsversuche wurden, ausgehend von den 2-Methylpyryliumsalzen, unternommen, indem diese mit Dinitrophenylpyridiniumchlorid oder mit Phenylmethylaminopentadienal in Essigsäureanhydrid kondensiert wurden. Man erhält zwar grüne Farbstofflösungen, aus denen sich aber kein einheitliches Produkt gewinnen ließ. Ultrarotmessungen ergaben, daß Absorptionen, die einem Heptacyanin zukämen, nicht vorhanden waren.

46. 2,6,2',6'-Tetraphenylkyrylo-4,4'-tricyanin.

1 gr 4-Methyl, 2,6-diphenylpyryliumeisenchloridsalz wird in 20 ccm siedendem Essigsäureanhydrid gelöst. Man gibt 1 ccm Orthoameisenester hinzu und erhält die sich grünfärbende Lösung 5 Minuten am Sieden. Nach dem Stehen über Nacht filtriert man die ausgeschiedenen Kristalle ab, und kristallisiert sie aus Essigsäureanhydrid um. Bronceglänzende, kleine Nadeln, die keinen bestimmten Schmelzpunkt haben, sich vielmehr ab 200° zersetzen. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigsäureanhydrid, unlöslich in Aether, Benzol und Petroläther. Die grüne alkoholische Lösung wird durch verdünnte Mineralsäuren rotviolett. In konz. Schwefelsäure erfolgt Lösung mit gelber Farbe. In Pyridin bleibt die Lösung nur kurze Zeit grün und wird dann bald mißfarben. Die Absorptionskurve zeigt ein sehr scharfes Maximum im äußersten Rot, bei 702 mu. Die Analyse ergab:

Einwage 5,175 mg H_2O 1,810 mg CO_2 12,080 mg 3,91 %H 63,66 %C.
Ber. für $C_{37}H_{27}O_2Cl_4Fe$ 3,88 %H 63,36 %C.

47. 2,2'-Diphenyl-6,6'-dianisylpyrylo-4,4'-tricyanin.

Die Darstellung dieses Stoffes schließt sich der des vorbeschriebenen vollkommen an. Auch die Löslichkeitseigenschaften sind dieselben. Die Basizität ist um einen geringen Betrag erhöht, was sich daran zeigt, daß die Lösung in Pyridin längere Zeit grün bleibt. Die grünen bronceglänzenden Nadeln schmelzen bei 221°, doch tritt schon vorher eine geringe Zersetzung ein. Das Absorptionsmaximum ist ebenfalls sehr deutlich ausgeprägt und liegt bei 711 mu.

48. 2,2',6,6'-Tetraanisylpyrylo-4,4'-tricyanin.

Die Darstellung ist ebenfalls den beiden vorhergehenden Farbstoffen entsprechend. Ein scharfer Schmelzpunkt war gleichfalls nicht vorhanden, die Zersetzung setzte ab etwa 210° ein. Das Absorptionsmaximum in Alkohol war bei 722 mu.

49. 2,2',6,6-Tetraphenylpyrylo-4,4'-pentacyanin.

1 gr 4-Methyl-diphenylpyryliumeisenchloridsalz und 0,5 gr Hydrochlorid des Dianilids des Malondialdehyds werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid 5 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Dann kühlt man ab und gibt die doppelte Menge Äther-Methanol hinzu. Die ausgeschiedenen bronceglänzenden Kristalle werden abgesaugt und aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. F. 264°. Die Löslichkeiten sind die des Tricyanins. Das Absorptionsmaximum der alkoholischen Lösung ist bei 806 mu. Analyse:

Einwage 3,620 mg H_2O 1,340 mg CO_2 8,557 mg 4,14 %H 64,38 %C
3,015 mg 1,125 mg 7,134 mg 4,17 %H 64,53 %C
Rückstand (Fe_2O_3) 0,400 mg 7,72 %Fe
0,340 mg 7,88 %Fe
Ber. für $C_{39}H_{24}O_2Cl_4Fe$ 7,68 %Fe 4,02 %H 64,38 %C.

Aus dem Filtrat der Reaktionslösung erscheinen auf weiteren Aetherzusatz Kristalle mit blauem Oberflächenglanz, die sich leicht in Alkohol mit roter Farbe lösen. Diese sind wahrscheinlich das 1:1 Kondensationsprodukt.

50. 2,2'-6,6'-Tetraphenylpyrylo-4,4'-mesobrom-pentacyanin.

1 gr 4-Methyldiphenylpyryliumeisenchloridsalz werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit einer Lösung von 0,5 gr Anilid des Brommalondialdehyds in 5 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Nach kurzem Kochen, höchstens 5 Minuten, läßt man die blaurote Lösung erkalten. Es scheiden sich rotglänzende Kristalle ab, die sich in Essigsäureanhydrid gelbgrün lösen und daraus umkristallisiert werden. F. 225°. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig mit grüner Farbe. Absorptionsmaximum der alkoholischen Lösung bei 776 mu. Das Filtrat der Reaktionslösung ist blaurot.

51. 2,2'-6,6'-Tetraphenylpyrylo-4,4'-heptacyanin.

2 gr 4-Methyl-diphenylpyryliumeisenchloridsalz werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit einer Lösung 0,5 gr Phenylmethylaminopendienal in 1 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Nach kurzem Aufkochen läßt man erkalten und filtriert die nach längerem Stehen sich abscheidenden Kristalle ab. Sie lösen sich in Alkohol, Aceton und Eisessig mit blauer Farbe.

Die Absorptionsmaxima der alkoholischen Lösung sind bei 938, 822 und 728 mu. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzt die Substanz nicht, vielmehr tritt ab 200° Zersetzung ein. Zu einer Analyse reichten die erhaltenen minimalen Mengen nicht aus, doch spricht die charakteristische Ultrarotabsorption für die angenommene Konstitution als Heptacyanin.

52. N,4,6-Triphenylpyridino-benzopyrylo-monocyanin.

1 gr 4,6-Diphenyl-5',6'-benzopyrylomonocyaninchlorid (Versuch 40) wird mit 1 gr frisch destilliertem Anilin 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nachdem das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgetrieben war, fällt man den Farbstoff mit Natriumperchloratlösung aus. Der Niederschlag wird in einer Mischung von 9 Methanol mit 1 Pyridin gelöst und durch vorsichtige Zugabe von Aether nach einigem Stehen kristallin wieder abgeschieden. Gelbe Nadeln, F. 170°. Auf Seide zieht der Farbstoff gelb mit zitronengelber Fluoreszenz auf. Analyse:

Einwage 3,091 mg	H_2O 1,200 mg	CO_2 7,955 mg	4,35 %H	70,21 %C
3,702 mg	1,442 mg	9,546 mg	4,36 %H	70,32 %C
Ber. für $C_{33}H_{24}O_5NCl$			4,28 %H	70,01 %C.

53. Versuche zur Darstellung des N,N'4,4',6,6'-Hexaphenylpyridino-2,2'-monocyanins.

Zunächst wurde der Umsatz des entsprechenden Pyrylocyanins (Versuch 38) mit Anilin bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur versucht. Beim Aufarbeiten nach der im vorhergehenden Versuch erprobten Weise erhielt man aber nur ein gelbgefärbtes Pulver, das allen weiteren Reinigungsversuchen widerstand. Ein anderer Versuch wurde unternommen, indem man auf 2 Mol des 2-Methyltriphenylpyridiniumsalzes 1 Mol Amylnitrit in Pyridin einwirken ließ, doch wurde außer etwas harzigen Substanzen nur das Ausgangsmaterial zurückerhalten. Eine Farbstoffbildung

war dagegen bei folgendem Versuch festzustellen: 1 gr 2-Methyl-diphenyl-N-phenylpyridiniumperchlorat wird mit 1 gr des Isonitrosochlorid desselben Pyridiniumsalzes (Versuch 30) in 20 ccm Pyridin 20 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Aus der rotvioletten Lösung wird durch Zugabe der doppelten Menge 50%igen Methanols ein Farbstoffpulver ausgefällt, das aber hartnäckig mit dem Ausgangsmaterial verunreinigt blieb und daher nicht kristallin erhalten werden konnte. Die Lösung in Alkohol ist karminrot und zeigt Absorptionsmaxima bei 560, 522 und 495 mu. Durch Essigsäure tritt nach kurzer Zeit Entfärbung ein, durch Mineralsäuren sofort. Auf Zusatz von Ammoniak erscheint die ursprüngliche Farbe wieder. Dies alles deutet stark daraufhin, daß das gesuchte Pyridinomonocyanin vorliegt.

54. N,N'-4,4'-6,-Hexaphenylpyridino-2,2'-tricyanin.

Die Darstellung folgte in Anlehnung an das DRP. 200 207 Frdl. 9, S. 281. 2 gr 2-Methyl-triphenylpyridiniumperchlorat und 1 gr Jodoform werden in einer Mischung von 10 ccm Pyridin mit 60 ccm Methanol gelöst. Nun gibt man bei etwa 40° 2 ccm gesättigter methanolischer Natriummethylatlösung hinzu und schüttelt um. Die Lösung färbt sich sogleich grünblau und beim Erkalten kristallisiert das Farbstoffperchlorat aus. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol + 10% Pyridin erhält man bronceglänzende Nadeln, F. 249—250°. Leicht löslich in Pyridin, löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Die Lösungsfarbe ist grün und schlägt auf Zusatz von Säuren, auch von Essigsäure in schwach gelb um. Die Absorptionsmaxima in Methanol + 10% Pyridin liegen bei 650 und 599 mu. Die Analyse ergab ein Kristallmethanol:

Einwage 4,530 mg H_2O 2,220 mg CO_2 12,540 mg 5,48 %H 75,50 %C
Ber. für C49 $H_{37}O_4N_2Cl+CH_3OH$ 5,27 %H 76,27 %C.

55. N,N',4,4',6,6'-Hexaphenylpyridino-2,2'-pentacyanin.

1,5 gr 2-Methyl-triphenylpyridiniumperchlorat und 0,5 gr Hydrochlorid des Dianilids des Malondialdehyds werden in 10 ccm Pyridin gelöst und mit 20 ccm Methanol versetzt. Nun gibt man 1 ccm Natriummethylatlösung zu, wobei sich die Flüssigkeit dunkelblau färbt. Nach einigem Stehen werden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert und aus Methanol + 10% Pyridin umkristallisiert. F. 308—310°. Löslich in Pyridin und Alkohol mit blaugrüner Farbe, doch wird die alkoholische Lösung nach einiger Zeit farblos. Absorptionsmaximum in Methanol + 10% Pyridin 741, in Pyridin bei 760 mu. Die Analyse ergab:

Einwage 4,570 mg H_2O 2,060 mg CO_2 13,005 mg 5,04 %H 77,61 %C.
Ber. für $C_{15}H_{39}O_4N_2Cl$ 5,04 %H 78,58 %C.

56. N,N'4,4',6,6'-Hexaphenylpyridinoheptacyanin.

3 gr 2-Methyltriphenylpyridiniumperchlorat werden in 10 ccm Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 1 gr Rosolscharlach in 40 ccm Methanol versetzt. Bei 40° gibt man 2 ccm Natriummethylatlösung hinzu, wodurch sich die Flüssigkeit violett färbt. Man läßt 2 Stunden stehen und filtriert dann die ausgeschiedenen Kristalle ab. Nach dem Umkristallisieren aus Pyridin erhält man bronceglänzende Nadeln, F. 216° unter Zersetzung. Löslich in Pyridin mit violetter in Methanol mit blauvioletter Farbe. Auf Säurezusatz erfolgt Entfärbung. Das Absorptionsmaximum in Methanol + 10% Pyridin liegt bei 850, in Pyridin bei 874 mu. Die Analyse ergab:

Einwage 5,097 mg H_2O 2,330 mg CO_2 14,705 mg 4,06 %H 78,68%C
Ber. für $C_{53}H_{41}O_4N_2Cl$ 5,13 %H 79,03%C.

57. N,N'-Diphenyl-4,4',6,6'-Tetraanisylpyridinoheptacyanin.

Dieser Farbstoff wird in derselben Weise aus dem 2-Methyldianisylpyridiniumsalz dargestellt. Die Lösungsfarben sind die des vorbeschriebenen Farbstoffs. F. 244°. Absorptionsmaximum in Methanol + 10% Pyridin bei 851, in Pyridin bei 875 mu.

58. N,N'-Diphenetyl-4,4',6,6'-tetraphenylpyridinoheptacyanin.

Die Darstellungsweise schließt sich der der vorhergehenden Farbstoffe an. Die Löslichkeit ist etwas größer. F. 209°. Absorptionsmaximum in Methanol + 10% Pyridin 845, in Pyridin 873 mu.

59. N,N'-Di-p-nitrophenyl-4,4'6,6'-tetraphenylpyridinoheptacyanin.

1,5 gr 2-Methyl-N-p-nitrophenyl,4,6-diphenylpyridiniumperchlorat werden in 5 ccm Pyridin gelöst und dazu eine Lösung von 0,5 gr Rosolscharlach in 15 ccm Methanol gegeben. Man versetzt mit 1 ccm Natriummethylatlösung und läßt einige Zeit stehen. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald violett und scheidet einen Kristallbrei aus, der aus Pyridin umkristallisiert wird. Man erhält bronceglänzende Kristalle, F. 222°. Löslich in Pyridin und Alkohol, etwas schwerer als die vorhergehenden Farbstoffe, mit violetter Farbe. Das Absorptionsmaximum in Methanol + 10% Pyridin liegt bei 861, in Pyridin bei 888 mu.

60. N,N',2,2',6,6'-hexaphenylpyridino-4,4'-heptacyanin.

0,5 gr 4-Methyl, 2,6-N-triphenylpyridiniumperchlorat werden in 2 ccm Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 0,2 gr Rosolscharlach in 10 ccm Methanol versetzt. Man fügt noch 0,5 ccm Natriummethylatlösung hinzu und läßt einige Zeit stehen. Auf Aetherzusatz fällt ein Farbstoffpulver aus, das sich in Alkohol oder Pyridin sehr leicht löst und sich nicht kristallin zur Abscheidung bringen ließ. Das Absorptionsmaximum der Lösung in Alkohol + 10% Pyridin liegt bei 880 mu, was darauf hinweist, daß das gesuchte Heptacyanin vorliegt.

61. 4,6-Diphenylpyrylo-trimethylindoleninomonocyanin.

13 gr 2-Methyl-diphenylpyryliumsulfoacetat und 10 gr Nitrosylchlorid-Fischersche Base werden in 75 ccm Essigsäureanhydrid 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man in 75 ccm Aceton und dann in 700 ccm siedendes Wasser. Die violette Lösung scheidet beim Erkalten grünglänzende Nadeln des Sulfoacetats ab. Ausbeute 10 gr. Zur Reinigung löst man in 50 ccm Methanol und gießt in 300 ccm siedendes Wasser. Die Kristalle schmelzen undeutlich bei 96 bis 97°. Leichtlöslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Chloroform, Nitrobenzol, Pyridin, heißem Wasser mit rotvioletter Farbe. Etwas löslich in Benzol, unlöslich in Aether. Das Perchlorat erhält man durch Lösen des Sulfoacetats in 50%igem Methanol und ausfällen mit Natriumperchloratlösung. Aus Methanol umkristallisiert bildet es grünglänzende Nadeln, F. 223—224°. Löslichkeiten sind wie oben nur allgemein etwas schwerer. Auf Seide zieht der Farbstoff rotviolett mit roter Fluoreszenz. Das Absorptionsbild der alkoholischen Lösung ist nicht besonders charakteristisch, es zeigen sich 3 Maxima bei 495, 520 und

555 mu, die aber wenig ausgeprägt sind. Versucht man die Darstellung aus dem Pyryliumsalz und dem Isonitrosoperchlorat der Fischerschen Base, so erhält man kein kristallisiertes Produkt, doch ist die Lösungsfarbe dieselbe. Die Analyse ergab Werte, die mit der erwarteten Formel nicht übereinstimmen:

Einwage 3,396 mg H_2O 1,525 mg CO_2 8,178 mg 5,02 %H 65,68 %C.
3,390 mg 1,505 mg 8,170 mg 4,97 %H 65,73 %C
Ber. für das Perchlorat $C_{29}H_{26}O_5NCl$ 5,20 %H 69,10 %C.

Der Farbstoff ließ sich mit Anilin durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad in einen orange Farbstoff überführen, der, nach dem Abtreiben des überschüssigen Anilins, aus der wässrigen Lösung als Perchlorat gefällt wurde. Aus Methanol umgelöst erhält man gelbrote kugelige Aggregate, die keine klare Kristallform zeigten. F. 156—157° Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin, löslich in Benzol, etwas löslich in Aether, unlöslich in Petroläther. Die Lösungen sind gelb und werden durch Mineralsäuren entfärbt, nicht durch Essigsäure. Die alkoholische Lösung zeigt Absorptionsmaxima bei 488 und 465 mu.

62. Benzopyrylo-trimethylindolenino-monocyanin.

21 gr Acetyl-Fischersche Base werden mit 13 gr Salizylaldehyd in 150 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten auf 500 gr Eis gegossen, wobei sich der Farbstoff als rotes Pulver abscheidet. Man saugt nach einigem Stehen ab und kristallisiert aus heißem Wasser um. Hochrote feine Nadeln. F. höher als 360°, ab etwa 280° Schwarzfärbung. Löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, Aceton und Eisessig. Die Analyse ergab Werte, die zu der angenommenen Konstitution nicht stimmten, für die aber auch keine andere Deutung gefunden werden konnte: Einwage 2,940 mg, 0,086 ccm N, 24°, 753 mm. 3,33%N.

Einwage 4,956 mg H_2O 2,520 mg CO_2 10,040 mg 5,69 %H 55,25 %C.
Ber. für das saure Sulfat $C_{21}H_{22}O_5NS$ 3,31 %N, 5,55 %H, 63,12 %C.

Das Absorptionsmaximum liegt bei etwa 500 mu.

63. Benzopyrylo-trimethyl-p-methoxindoleninomonocyanin.

2,5 gr Acetyl-methoxy-Fischersche-Base werden mit 1,5 gr Salizylaldehyd in 25 ccm konz. Schwefelsäure 3 Stunden auf 100° erwärmt. Man gießt auf Eis und kristallisiert den ausgeschiedenen Farbstoff aus Methanol um. Schmelzpunkt und Löslichkeiten wie beim vorhergehenden Farbstoff. Lösungsfarbe etwas mehr orange.

64. p-Methoxybenzopyrylo-trimethyl-p-methoxyindoleninocyanin.

Der Farbstoff wurde auf die beschriebene Weise aus m-Methoxysalizylaldehyd und Acetyl-p-methoxy-Fischerscher-Base erhalten. Rote Kristalle, F. über 360°. Löslichkeit etwas geringer, Lösungsfarbe orangerot.

65. 4-5-Naphtopyrylo-trimethylindolenino-monocyanin.

Darstellung aus 2,5 gr Acetyl-Fischerscher-Base und 2 gr ß-Oxynaphtaldehyd in 25 ccm konz. Schwefelsäure. Die Kondensation dauerte 10 Stunden bei 100°. Aufarbeitung wie oben. Aus Methanol rote Nadeln. F. über 360°. Löslichkeit noch etwas geringer. Lösungsfarbe in Methanol hochrot, Absorptionsmaxima bei 492, 524, 566 mu.

66. Benzopyrylo-benzopyridino-2,2'-monocyanin.

2 gr Acetyl-N-methylchinaldin-2-methylen werden mit 1,5 gr Salizylaldehyd in 20 ccm konz. Schwefelsäure 20 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Eingießen in Eiswasser wird aus der gelben Lösung der Farbstoff durch Natriumperchlorat aufgefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man orangegelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig mit rein gelber Farbe. F. über 360°, ab 260° starke Schwärzung.

Die Absorptionsmessungen im sichtbaren Gebiet wurden mit einem Gitterspektrometer von Zeiß durchgeführt. Die Ultrarotmessungen erfolgten mit Prisma und Bolometer; diese Messungen sind beschrieben in den Dissertationen Bonn 1934 von Schiller und Bonn 1935 von W. Trommer, physikalisches Institut. Die Messungen zwischen 670 und 740 mu haben eine etwas höhere Fehlergrenze (etwa + — 6 mu), als die im Ultrarot (etwa 3 mu) und im übrigen Sichtbaren (etwa 1 mu).

Zusammenfassung.

1. Auf farbentheoretischen Erwägungen wurde abgeleitet, daß aus α- und γ-Methylpyryliumsalzen die bisher unbekannte Klasse der Pyrylocyanine synthetisierbar sein muß, und daß zu erwarten steht, daß die Absorption der Pyrylocyanine bei wesentlich längeren Wellen liegen muß, als die der Cyanine mit Stickstoffringschluß.

2. Es wurde gezeigt, daß sich die Pyrylocyanine tatsächlich in der erwarteten Weise darstellen lassen. Es wurden eine Anzahl Vertreter der Benzopyrylo- und Diphenylpyrylocyaninreihe beschrieben.

3. Zum Vergleich wurden analoge Cyanine der Pyridinreihe dargestellt. Wie vorausgesehen, sind die Pyrylocyanine wesentlich tieferfarbig; der bathochrome Effekt gegenüber den Cyaninen mit NR-Ringschluß kann bis 150 mu betragen.

4. Die Darstellung einiger Methylpyryliumsalze wird wesentlich verbessert; einige neue Methylpyryliumsalze werden synthetisiert.

5. Anhangweise wird gezeigt, daß auch unsymmetrische Cyaninfarbstoffe der Pyryliumreihe darstellbar sind.

Literaturverzeichnis.

1. R. Wizinger, Habilitationsschrift Bonn 1927; Organische Farbstoffe F. Dümmlers Verlag, Berlin und Bonn 1933.
2. Hantzsch und Ostwald, Ber. 33, S. 315.
   Bernthsen, Ann. 230, S. 140.
   Wizinger, Habilitationsschrift Bonn 1927.
3. R. Wizinger, Organische Farbstoffe, S. 27.
4. W. König, J. pr. Ch. 109, S. 325.
5. R. Kuhn und A. Winterstein, Ber. 65, S. 1737.
6. R. Kuhn und A. Winterstein, Ber. 63, S. 3178.
7. T. Ogato, Zentralblatt 1932, II, S. 711.
8. A. Bellefontaine, Dissertation Bonn 1933.
9. Decker und v. Fellenberg, Ann. 356, S. 299; Ann. 364, S. 22.
10. R. Fabinyi, DRP. 110 520, Frdl. V. S. 658.
11. O. Schmitz-Dumont, J. pr. Ch. 132, S. 40.
12. P. Dreyfuß, Dissertation Bonn 1933.
13. W. König, Ber. 55, S. 3293.
14. W. Dilthey, J. pr. Ch. 114, S. 188.
    Wübken, Dissertation Bonn 1927.
15. Kondo und Segawa, Zentralblatt 1932, I, S. 524; 1931, I, S. 948.
16. Miller und Robinson, J. chem. Soc. 34, S. 1535.
17. R. Dikenson und J. M. Heilbron, J. Chem. Soc. 1927, S. 14—20.
18. W. Schneider, Ber. 54, S. 1500, 2292.
19. I. G. Farben, Frankfurt, DRP. 459 616, Frl. XVI., S. 864.
20. Th. Zinke, Ann. 333, 314; Ann. 338, S. 21.
21. W. Schneider und A. Roß, Ber. 55, S. 2779.
22. W. Dilthey, Ber. 57, S. 1655.
23. Beattie, Heilbron, Irving, J. Chem. Soc. 1932, S. 264.
24. E. P. 359 753, Zentralblatt 1932, S. 1007.
25. M. L. Coenen, Dissertation Bonn 1933.

Lebenslauf.

Am 22. Juli 1910 wurde ich, Hans Oskar Riester, in Ulm an der Donau, als Sohn des Dentisten Albert Riester und seiner Ehefrau Maria, geborenen Eberhardt, geboren. Ich bin katholischen Bekenntnisses.

Vom Jahre 1918 bis zum Jahre 1928 besuchte ich das Realgymnasium zu Ulm a. d. Donau, wo ich im März 1928 die Reifeprüfung ablegte. Im Sommersemester 1928 immatrikulierte ich mich an der Universität München und widmete mich dort dem Studium der Chemie, Physik, Mineralogie, Pharmakologie und Botanik. Vom Wintersemester 1930—31 setzte ich die Studien an der Universität Bonn fort. Hier legte ich im Sommersemester 1932 das 1. Verbandsexamen und im Herbst 1933 das 2. Verbandsexamen ab. Vom Wintersemester 1933/34 bis zum Sommersemester 1935 führte ich die vorliegende Dissertation aus.

Die mündliche Promotionsprüfung fand am 30. November 1935 statt.